

JAN 4 1927

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie
der Wissenschaften

47. Band, 7. Heft

(Mit 17 Textfiguren)

(Ausgegeben am 30. November 1926)

Wien 1926

Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig
Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien

Druck der Österreichischen Staatsdruckerei

Inhalt

	Seite
Kremann R. und Tröster A., Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. XVII. Mitteilung. Versuche zur Elektrolyse von Legierungen des Zinks mit Blei und Kadmium und des Antimons mit Blei und Wismut sowie des Kadmiums mit Blei und Wismut. (Mit 12 Textfiguren)	285
Kremann R., Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metallegierungen. XVIII. Mitteilung. Zusammenfassende Betrachtung über die bisherigen Ergebnisse dieser Mitteilungsfolge	295
Weiß R., Spitzer A. und Melzer J. L., Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind. II. Trimethylen-triphenylmethan-triketon-dicarbonsäuren	307
Moser L. und Schmidt K., Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen. VII. Mitteilung. Die Bestimmung von Wolframverbindungen und des metallischen Wolframs durch Destillation im Tetrachlorkohlenstoff-Luftstrom. (Mit 2 Textfiguren)	313
Cordier V., Über die Einwirkung von Bromlauge auf Harnstoff- und Guanidinderivate. (III. Mitteilung)	327
Schuster F., Zur Kenntnis der Dampfdruckkurven. (Mit 3 Textfiguren)	341
Rotter R., Über Kondensationen ungesättigter Verbindungen mit Diazomethan	353
Kohn M. und Zandman A., Darstellung neuer Halogenphenole aus dem <i>m</i> -Chlorphenol. XXI. Mitteilung über Bromphenole	357
Hemmelmayr F. d. Ä. und Strehly J., Zur Kenntnis des Skoparins	379
Koller G., Über eine neue Coniinsynthese	393

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Gebauer-Fülneegg E. und Malnič E.,** Notiz über das 2, 3-Dichlorchinon.
- Klemenc A. und Herzog M.,** Zur Kenntnis der Dissoziationskonstante der Kohlensäure.
- Kailan A. und Olbrich L.,** Über die Zerfallsgeschwindigkeit von Kaliumpersulfat in wässriger Lösung.
- Schmid L. und Stöhr R.,** Über zwei sterinähnliche Körper aus *Asclepias syriaca*, I.
- Koller G.,** Über die Synthese des *p*-Methoxyephedrins und des *m*-Methoxy-*p*-oxyephedrins.
- Sächs G. und Ott M.,** Präparatives und Analytisches über einige Methylierungsprodukte der Thiosalicylsäure.

Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metalllegierungen

XVII. Mitteilung

Versuche zur Elektrolyse von Legierungen des Zinks mit Blei, Wismut und Kadmium und des Antimons mit Blei und Wismut, sowie des Kadmiums mit Blei und Wismut

Von

Robert Kremann und Andreas Tröster

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 12 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1926)

Je nach der Individualität des untersuchten Legierungspaares kamen als Elektrolysengefäße zwei Arten von Kapillaren in Verwendung, solche aus Glas für niedrig schmelzende Legierungen und solche aus einer Mischung von zwei Teilen Kaolin und drei Teilen Schamotte für die höher schmelzenden Legierungen.

In die Glaskapillaren wurde die Legierung in bekannter Weise durch Ansaugen aus ihrer Schmelze eingezogen, in die Schamottekapillaren mittels eines aus Schamotte gefertigten Gußtrichters eingegossen. Je nach der zu erreichenden Temperatur kamen zur Erhitzung der zu elektrolysierenden Legierung drei Arten von Öfen in Verwendung, und zwar für Temperaturen bis 250° ein mit Chromnickeldraht gewickelter Widerstandsofen, bis 400° ein Gasofen nach der Art der Verbrennungsöfen und für Temperaturen darüber hinaus ein mit kleingekörnter Elektrodenkohle beschickter Schamotteofen, durch den je nach der gewünschten Temperatur ein Heizstrom von 2.5 bis 6 Amp. hindurchgeschickt wurde.

Wir lassen nun die Versuchsergebnisse mit den einzelnen Systemen folgen, wobei bemerkt sei, daß es uns in der Hauptsache darum zu tun war, möglichst viele Metallsysteme zu untersuchen, um dadurch unsere Kenntnisse über den Wanderungssinn der einzelnen Metalle bei der Elektrolyse ihrer Legierungen tunlichst zu erweitern und damit nach Möglichkeit eine »Spannungsreihe« der Metalle für diesen Vorgang festzulegen.

In der Regel wurde in erster Linie als Zusammensetzung der zu untersuchenden Legierung die gleichatomprozentige bei unseren Versuchen gewählt und nur dann, wenn dies aus einem

speziellen Grunde nicht möglich war, wurde eine Legierung anderer Zusammensetzung verwendet. Gleichwohl schlugen die meisten Versuche der Elektrolyse der im Titel genannten Legierungspaare aus technischen Gründen fehl. Bei den

Legierungen von Zink mit Blei, Wismut und Kadmium

schlugen die Elektrolysenversuche jedenfalls deshalb fehl, weil diese Legierungen im flüssigen Zustande beschränkte Mischbarkeit zeigen.¹ Wir beobachteten, daß eine zu 50 Atomprozent = 63·23 Gewichtsprozent Cd eingewogene Cd-Zn Legierung, die geschmolzen, gut umgerührt und fehlerfrei in die Kapillare eingegossen, nach der sechsständigen Elektrolyse dann analysiert, eine Zusammensetzung von 91% Cd im Mittel aufwies. Ähnliche Resultate ergaben weitere acht Versuche mit Zn-Cd und zwei Versuche mit Bi-Zn, welche alle mißlangen. Als Grund für das Mißglücken kann auch der angeführt werden, daß die geschmolzenen Legierungen ziemlich zähflüssig waren und einen vorschriftsmäßigen Guß nicht ermöglichen.

Wenn auch in wenigen Fällen ein richtiger Guß geglückt war, so trat nach kurzem Elektrolysieren die Legierung von selbst aus der Kapillare aus. Ebenso mißlangen die Versuche mit den

Legierungen von Blei mit Antimon und Kadmium, beziehungsweise Antimon und Wismut.

Die Blei-Antimonlegierungen² zeigen im Gebiet zwischen 30% Blei und 87% Blei starke Saigerungerscheinungen, so daß aus diesem Grunde an Stelle einer äquiatomigen Legierung die eutektische Legierung mit 87% Pb und 13% Sb zu den Elektrolysenversuchen gewählt wurde. Doch auch mit dieser Zusammensetzung gelang es uns trotz wiederholt angestellter Versuche nicht einmal eine sechsständige Elektrolyse durchzuführen. Die Legierung war jedesmal vorschriftsmäßig eingegossen worden und befand sich im geschmolzenen Zustande in der Kapillare, doch schon nach kurzer Zeit, nachdem ein Strom selbst mit geringer Amperezahl hindurchgeschickt worden war, trat die Legierung aus der Kapillare aus und riß der Faden.

Ganz ähnlich verhält sich das System Blei-Kadmium. Bereits R. Kremann und H. Kienzl³ haben eine Blei-Kadmiumlegierung mit rund 57% Pb in Glaskapillaren zu elektrolysieren versucht. Von etwa 40 Versuchen gelang hierbei nur einer und führte auch dieser nicht zu einem ganz klaren Resultat.

¹ W. Spring und L. Romanoff, Zeitschr. f. anorg. Chemie. 13, 29, 1897.

² Zeitschr. f. anorg. Chemie. 55, 421, 1907.

³ Monatsh. f. Chemie. 133, 1924.

Wir hofften, daß es vielleicht mit einer andern Zusammensetzung und in Schamottekapillaren möglich wäre, einen positiven Erfolg zu erzielen. Diese Hoffnung erwies sich jedoch als trügerisch, indem bei einer größeren Anzahl von Versuchen sich dasselbe Bild zeigte, wie beim Legierungspaar Pb-Sb, daß nämlich nach kurzer Dauer der Elektrolyse der Faden von selbst riß.

Ebenso verliefen Versuche mit Wismut-Antimonlegierungen ergebnislos. Zahlreiche Versuche, und zwar mit Legierungen der verschiedensten Zusammensetzungen, so drei Versuche mit einer 50 Atomprozent, zwei mit einer 25 Atomprozent und vier mit einer 75 Atomprozent Sb enthaltenden Legierung mißglückten sämtlich, indem von selbst nach kurzer Elektrolyse der Faden im Innern riß. Dieser Umstand erscheint eine besonders bei unedleren Metallen häufig auftretende Erscheinung zu sein. Dagegen gelangen die Elektrolysenversuche mit den

Wismut-Kadmiumlegierungen.

Verwendung zu den Versuchen fanden Legierungen mit 25 Atomprozent, 50 Atomprozent und 75 Atomprozent Bi, die durch Zusammen-, beziehungsweise mehrmaliges Umschmelzen zwecks Homogenisierung unter Paraffinabschluß hergestellt wurden. Die in Glaskapillaren eingesogenen Legierungen wurden einer je 20stündigen Elektrolyse unterworfen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Kapillare mit der Legierung in Wasser abgeschreckt, um eine Rückdiffusion der verschieden konzentrierten Teile hintanzuhalten. Die in kleine Stücke (sechs an der Zahl) geschnittenen Teile der Legierung wurden in Salpetersäure gelöst, mehrmals unter je erneutem Wasserzusatz eingedampft, das basische Wismutnitrat abfiltriert und nach Rotglühen das Oxyd zur Wägung gebracht.

Wir lassen nun unsere Versuchsergebnisse tabellarisch, beziehungsweise in graphischer Darstellung folgen. Die Tabellen I bis III und die Fig. 1 bis 3 beziehen sich auf Versuche mit Legierungen mit 25 Atomprozent Wismut, die Tabellen IV bis VII und die Fig. 4 bis 7 auf die Versuche mit Legierungen mit 50 Atomprozent Wismut und die Tabellen VIII bis X, beziehungsweise die Figuren 8 bis 10 auf Versuche mit Legierungen mit 75 Atomprozent Wismut bei verschiedenen Stromdichten.

Es treten demnach bei diesen Legierungspaaren Elektrolysen-effekte in dem Sinne ein, daß Bi sich zur Anode verschiebt. Aus der zusammenfassenden tabellarischen Übersicht (Tabelle XI) und den Fig. 11 und 12, in denen für die verschiedenen Legierungen die Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der angewandten Stromdichte, beziehungsweise für eine bestimmt gewählte Stromdichte die Abhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Zusammensetzung der Legierungen dargestellt ist, ersieht man

Bi 25 Atomprocente = 38·265 Gewichtsprocente.

Tabelle I.

Stromstärke 1·5 Amp. = 1·51 Amp./mm² Stromdichte.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
cm	1·5	2·5	4	4	2·6	1·4
E	0·0939	0·1907	—	—	0·2065	0·0810
Tiegel	7·3379	8·9035	—	—	7·8584	8·1973
+ Bi ₂ O ₃						
Tiegel leer ...	7·2986	8·8212	—	—	7·7485	8·1533
Bi ₂ O ₃	0·0393	0·0823	—	—	0·1099	0·0440
Bi-Prozente ...	37·54	38·71	—	—	47·74	48·72

Effekt 48·72—37·54 = 11·180%, Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.

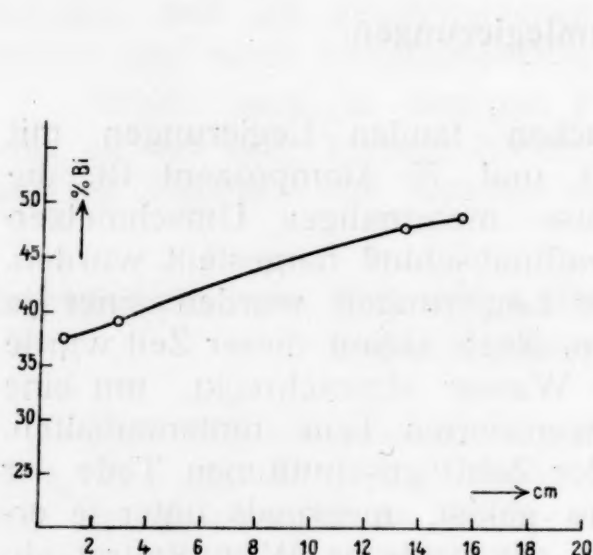


Fig. 1.

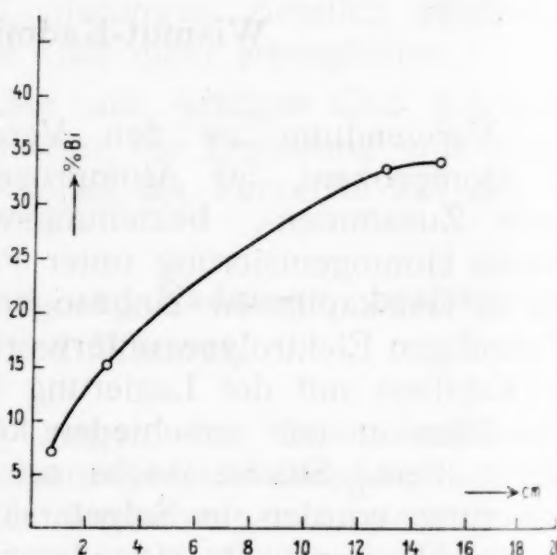


Fig. 2.

Tabelle II.

Stromstärke 3 Amp. = 3·04 Amp./mm² Stromdichte.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
cm	1·5	8·5	3·8	3·8	2·5	1·5
E	0·0857	0·1727	—	—	0·1710	0·0985
Tiegel	7·3100	8·8656	—	—	7·8426	8·2125
+ Bi ₂ O ₃						
Tiegel leer	7·3002	8·8232	—	—	7·7500	8·1586
Bi ₂ O ₃	0·0098	0·0424	—	—	0·0926	0·0539
Bi-Prozente ...	7·10	15·23	—	—	33·60	33·96

Effekt 33·96—7·10 = 26·860%, Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.

Tabelle III.

Stromstärke 4.5 Amp. = 4.54 Amp./mm² Stromdichte.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
cm	1.5	3.5	2.0	3.5	2.0	2.5
E	0.0641	0.2039	—	0.2539	—	0.1591
Tiegel	8.1640	7.2985	—	8.9515	—	7.4028
+ Bi ₂ O ₃						
Tiegel leer....	8.1600	7.8842	—	8.8242	—	7.3016
Bi ₂ O ₃	0.040	0.0443	—	0.1273	—	0.1012
Bi-Prozente ...	3.87	10.71	—	31.15	—	39.47

Effekt 39.47—3.872 = 35.60%, Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.

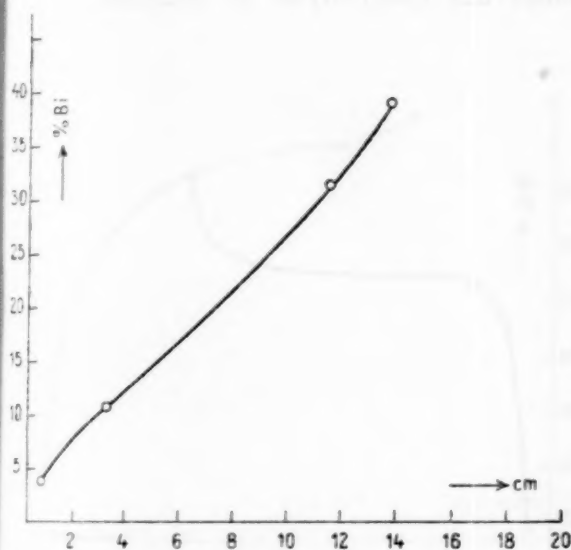


Fig. 3.

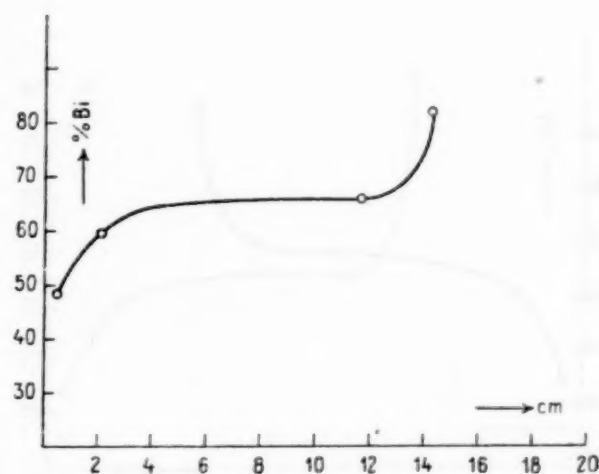


Fig. 4.

Bi 50 Atomprozente = 65.02 Gewichtsprozente.

Tabelle IV.

Stromstärke 1.5 Amp. = 1.51 Amp./mm² Stromdichte.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
cm	1.0	2.2	2.9	4	3.1	2
E	0.0684	0.1832	—	—	0.2656	0.1604
Tiegel	8.8513	9.0604	—	—	9.0197	8.3060
+ Bi ₂ O ₃						
Tiegel leer ...	8.8144	8.9380	—	—	8.8253	8.1604
Bi ₂ O ₃	0.0369	0.1224	—	—	0.1944	0.1456
Bi-Prozente ...	48.39	59.93	—	—	65.66	81.42

Effekt 81.42—48.39 = 33.03%, Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.

Tabelle V.

Stromstärke 3 Amp. = 3.04 Amp./mm² Stromdichte.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
cm	1.3	2.5	3.5	3.6	2.6	1.4
E	0.0831	0.2119	0.2843	0.4600	0.2192	0.1163
Tiegel	8.9824	8.9717	—	—	8.9851	8.2862
+ Bi ₂ O ₃						
Tiegel leer....	8.9410	8.8281	—	—	8.8155	8.1643
Bi ₂ O ₃	0.0414	0.1436	—	—	0.1696	0.1219
Bi-Prozente ...	44.69	60.79	—	—	69.52	94.02

Effekt 94.02—44.69 = 49.33%, Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.

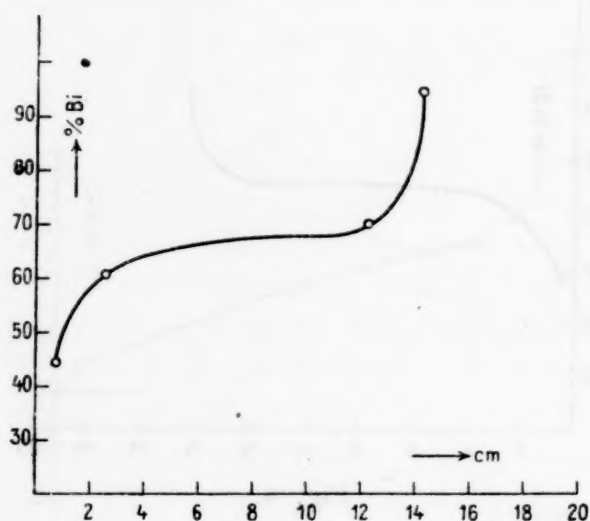


Fig. 5.

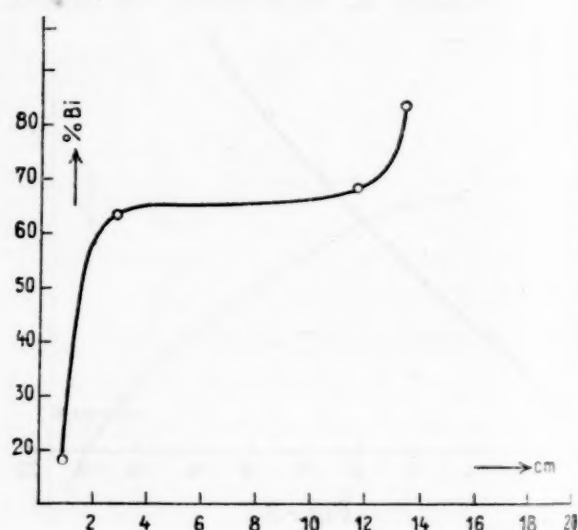


Fig. 6.

Tabelle VI.

Stromstärke 4.4 Amp. = 4.45 Amp./mm² Stromdichte.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
cm	1.7	2.2	2.2	4.9	1.45	1.7
E	0.0836	0.1456	—	—	0.0929	0.1047
Tiegel	8.8310	8.9275	—	—	9.0093	8.2569
+ Bi ₂ O ₃						
Tiegel leer ...	8.8140	8.8247	—	—	8.9387	8.1598
Bi ₂ O ₃	0.0170	0.1028	—	—	0.0706	0.0971
Bi-Prozente ...	18.24	63.33	—	—	68.17	83.19

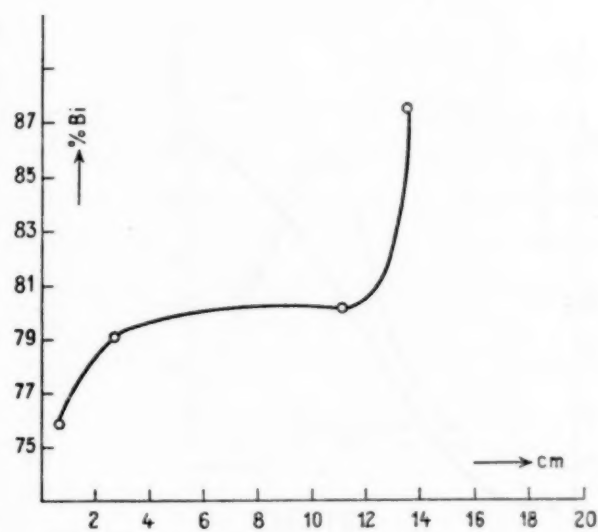
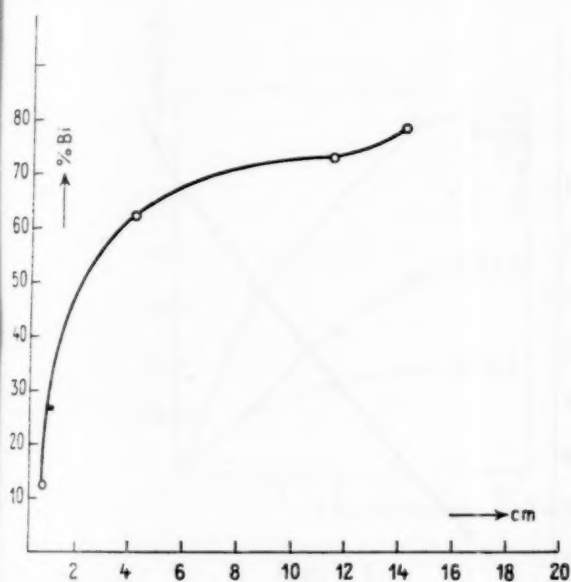
Effekt 83.19 bis 18.24 = 64.95%, Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.

Tabelle VII.

Stromstärke 6 Amp. = 6.07 Amp./mm² Stromdichte.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
cm	1.2	1.7	2.45	4.25	3.6	1.7
E	0.0718	0.1115	0.1741	0.3023	0.2525	0.1170
Tiegel	8.8380	—	8.9395	—	9.1480	8.2715
+ Bi ₂ O ₃						
Tiegel leer	8.8278	—	8.8175	—	8.9435	8.1695
Bi ₂ O ₃	0.0102	—	0.1220	—	0.2045	0.1020
Bi-Prozente . . .	12.74	—	61.99	—	72.65	78.20

Effekt 78.20—12.74 = 65.46%, Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.



Bi 75 Atomprozente = 84.8 Gewichtsprozente.

Tabelle VIII.

Stromstärke 1.5 Amp. = 1.51 Amp./mm² Stromdichte.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
cm	1.4	2.5	2.7	3.0	3.0	1.7
E	0.0857	0.1676	—	—	0.2021	0.1077
Tiegel	7.3726	8.9706	—	—	7.9315	8.2690
+ Bi ₂ O ₃						
Tiegel leer	7.3001	8.8227	—	—	7.7507	8.1614
Bi ₂ O ₃	0.0725	0.1479	—	—	0.1808	0.1050
Bi-Prozente . . .	75.88	79.15	—	—	80.26	87.45

Effekt 87.45—75.88 = 11.57%, Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.

Tabelle IX.

Stromstärke 2.85 Amp. = 2.87 Amp./mm² Stromdichte.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
cm	1.5	2.75	3.7	3.7	2.5	1.5
E	0.0881	0.1769	—	—	0.1627	0.0954
Tiegel	7.3740	8.9715	—	—	7.9126	8.2515
+ Bi ₂ O ₃						
Tiegel leer ...	7.3000	8.8220	—	—	7.7490	8.0545
Bi ₂ O ₃	0.0740	0.1495	—	—	0.1635	0.0970
Bi-Prozente ...	75.52	75.98	—	—	90.25	91.21

Effekt 91.21—75.52 = 15.69%, Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.

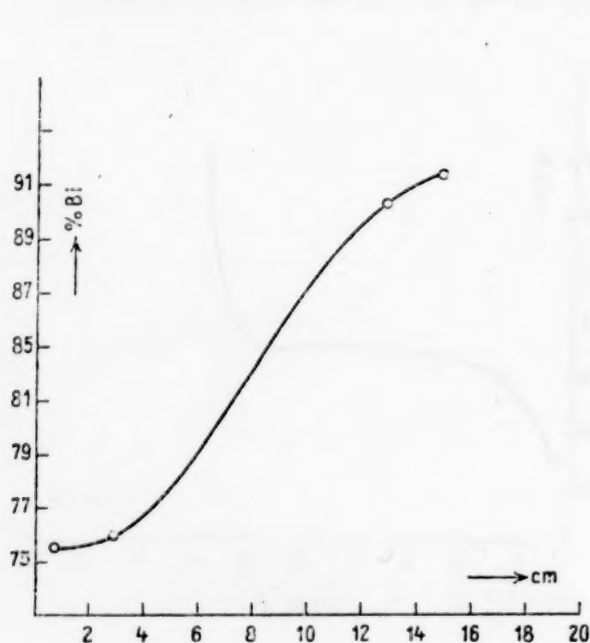


Fig. 9.

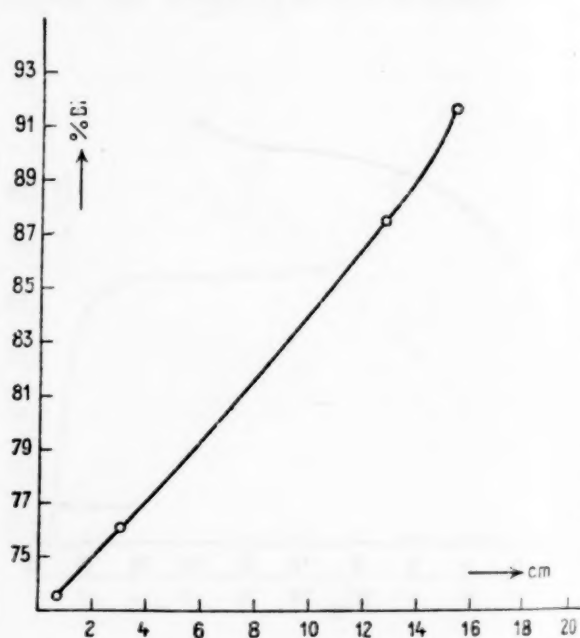


Fig. 10.

Tabelle X.

Stromstärke 4.5 Amp. = 4.55 Amp./mm² Stromdichte.

Teilstück	1	2	3	4	5	6
cm	1.5	3.0	3.2	3.3	3.1	1.6
E	0.1079	0.2637	—	—	0.2735	0.1276
Tiegel	7.3885	9.0440	—	—	8.0131	8.2843
+ Bi ₂ O ₃						
Tiegel leer	7.3000	8.8205	—	—	7.7455	8.1535
Bi ₂ O ₃	0.0885	0.2235	—	—	0.2676	0.1308
Bi-Prozente ...	73.57	76.03	—	—	87.76	91.95

Effekt 91.95—73.57 = 18.38%, Dauer der Elektrolyse 20 Stunden.

Tabelle XI.¹

Zusammen- setzung der Legierung Atomprocente Bi	Stromstärke	Stromdichte	Rohrlänge cm	Effekt	Dauer der Elektrolyse
250%	1.5	1.51	16.0	11.18	20 Stunden
	3.0	3.04	15.6	26.87	20 »
	4.5	4.54	15.0	35.60	20 »
500%	1.5	1.51	15.2	33.03	20 »
	3.0	3.04	14.9	49.33	20 »
	4.4	4.45	14.2	64.95	20 »
	6.0	6.07	14.9	64.46	20 »
750%	1.5	1.51	14.3	11.57	20 »
	2.85	2.87	15.7	15.69	20 »
	4.5	4.55	15.7	18.38	20 »

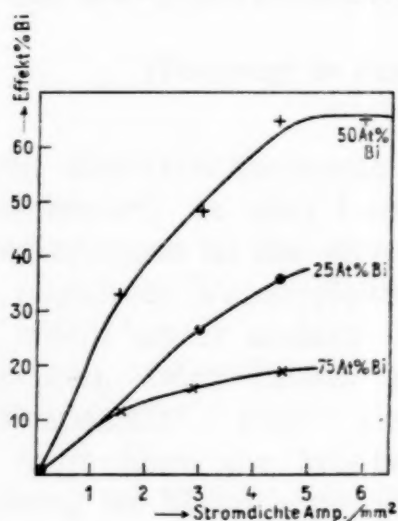


Fig. 11.

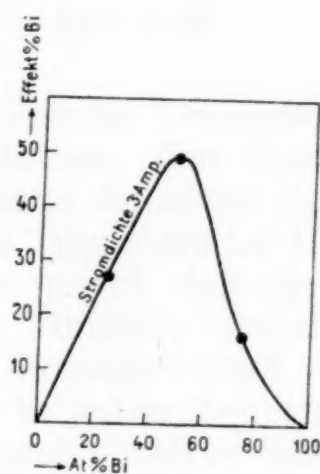


Fig. 12.

einmal, daß jeweils die Elektrolyseneffekte mit steigender Stromdichte ansteigen und sich asymptotisch einem Grenzwert nähern, zum zweiten, daß sie bei gleicher Stromdichte bei diesem Legierungspaar für die äquiatomige Legierung ein Maximum aufweisen. Doch verläuft ähnlich wie bei den Legierungen von Zn-Sn² die Kurve beiderseits des Maximums asymmetrisch. Die Elektrolyseneffekte sind hier besonders hoch, wie meist in den Fällen, bei denen die eine Komponente Antimon oder Wismut, also ein Metall mit metalloidem Eigenschaftseinschlag ist.

¹ Die Versuche mit einer Stromdichte von 6 Amp./mm² bei der 25, beziehungsweise 75 Atomprocente Bi enthaltenden Legierung mißlangen durchaus.

² R. Kremann und Baukovac, Monatsh. f. Chemie. 45, 379, 1924.

Tabelle III

Metall	Temperatur	Wärmeleitfähigkeit	Elektrische Leitfähigkeit	Widerstand
Gold	20°C	317	2,14	0,46
Silber	20°C	406	2,75	0,36
Kupfer	20°C	392	2,11	0,47
Aluminium	20°C	204	3,5	0,29
Platin	20°C	69	1,5	0,67
Stahl	20°C	50	1,0	1,0
Eisen	20°C	80	1,0	1,0
Nickel	20°C	91	1,0	1,0
Mangan	20°C	78	1,0	1,0
Zinn	20°C	16	1,0	1,0
Blei	20°C	8	1,0	1,0
Quecksilber	20°C	8	1,0	1,0
Wismut	20°C	1	1,0	1,0
Antimon	20°C	1	1,0	1,0
As	20°C	1	1,0	1,0
Se	20°C	1	1,0	1,0
Te	20°C	1	1,0	1,0
Pb	20°C	1	1,0	1,0
Bi	20°C	1	1,0	1,0
Sb	20°C	1	1,0	1,0
Sn	20°C	1	1,0	1,0
Co	20°C	1	1,0	1,0
Ni	20°C	1	1,0	1,0
Fe	20°C	1	1,0	1,0
Mn	20°C	1	1,0	1,0
Zn	20°C	1	1,0	1,0
Al	20°C	1	1,0	1,0
Mg	20°C	1	1,0	1,0
Ca	20°C	1	1,0	1,0
Na	20°C	1	1,0	1,0
K	20°C	1	1,0	1,0
Rb	20°C	1	1,0	1,0
Cs	20°C	1	1,0	1,0
Ba	20°C	1	1,0	1,0
La	20°C	1	1,0	1,0
Ce	20°C	1	1,0	1,0
Pr	20°C	1	1,0	1,0
Nd	20°C	1	1,0	1,0
Pm	20°C	1	1,0	1,0
Sm	20°C	1	1,0	1,0
Eu	20°C	1	1,0	1,0
Gd	20°C	1	1,0	1,0
Tb	20°C	1	1,0	1,0
Dy	20°C	1	1,0	1,0
Ho	20°C	1	1,0	1,0
Er	20°C	1	1,0	1,0
Tm	20°C	1	1,0	1,0
Yb	20°C	1	1,0	1,0
Lu	20°C	1	1,0	1,0
Hf	20°C	1	1,0	1,0
Ta	20°C	1	1,0	1,0
W	20°C	1	1,0	1,0
Re	20°C	1	1,0	1,0
Os	20°C	1	1,0	1,0
Ir	20°C	1	1,0	1,0
Pt	20°C	1	1,0	1,0
Au	20°C	1	1,0	1,0
Ag	20°C	1	1,0	1,0
Cu	20°C	1	1,0	1,0
Ni	20°C	1	1,0	1,0
Co	20°C	1	1,0	1,0
Fe	20°C	1	1,0	1,0
Mn	20°C	1	1,0	1,0
Zn	20°C	1	1,0	1,0
Al	20°C	1	1,0	1,0
Mg	20°C	1	1,0	1,0
Ca	20°C	1	1,0	1,0
Na	20°C	1	1,0	1,0
K	20°C	1	1,0	1,0
Rb	20°C	1	1,0	1,0
Cs	20°C	1	1,0	1,0
Ba	20°C	1	1,0	1,0
La	20°C	1	1,0	1,0
Ce	20°C	1	1,0	1,0
Pr	20°C	1	1,0	1,0
Nd	20°C	1	1,0	1,0
Pm	20°C	1	1,0	1,0
Sm	20°C	1	1,0	1,0
Eu	20°C	1	1,0	1,0
Gd	20°C	1	1,0	1,0
Tb	20°C	1	1,0	1,0
Dy	20°C	1	1,0	1,0
Ho	20°C	1	1,0	1,0
Er	20°C	1	1,0	1,0
Tm	20°C	1	1,0	1,0
Yb	20°C	1	1,0	1,0
Lu	20°C	1	1,0	1,0



Die Eigenschaften der Metalle sind in der Tabelle III dargestellt. Die Wärmeleitfähigkeit, die elektrische Leitfähigkeit und der Widerstand sind für verschiedene Metalle bei 20°C angegeben. Die Werte für die Wärmeleitfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit sind in Einheiten von $\text{W/m}\cdot\text{K}$ bzw. S/m angegeben, während der Widerstand in $\Omega\cdot\text{m}$ angegeben ist. Die Tabelle zeigt, dass die Wärmeleitfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit für die meisten Metalle in einem engen Zusammenhang stehen, was durch das Wiedemann-Franz-Gesetz beschrieben wird. Der Widerstand ist das Umgekehrte der elektrischen Leitfähigkeit. Die Tabelle ist in drei Spalten unterteilt: Metall, Temperatur und die drei physikalischen Größen. Die Metalle sind in alphabetischer Reihenfolge angeordnet, beginnend mit Gold und Silber, gefolgt von Kupfer, Aluminium, Platin, Stahl, Eisen, Nickel, Mangan, Zinn, Blei, Quecksilber, Wismut, Antimon, Arsen, Selen, Tellur, Polonium, Bismut, Zinn, Blei, Quecksilber, Wismut, Antimon, Arsen, Selen, Tellur, Polonium.

Die Eigenschaften der Metalle sind in der Tabelle III dargestellt. Die Wärmeleitfähigkeit, die elektrische Leitfähigkeit und der Widerstand sind für verschiedene Metalle bei 20°C angegeben. Die Werte für die Wärmeleitfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit sind in Einheiten von $\text{W/m}\cdot\text{K}$ bzw. S/m angegeben, während der Widerstand in $\Omega\cdot\text{m}$ angegeben ist. Die Tabelle zeigt, dass die Wärmeleitfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit für die meisten Metalle in einem engen Zusammenhang stehen, was durch das Wiedemann-Franz-Gesetz beschrieben wird. Der Widerstand ist das Umgekehrte der elektrischen Leitfähigkeit. Die Tabelle ist in drei Spalten unterteilt: Metall, Temperatur und die drei physikalischen Größen. Die Metalle sind in alphabetischer Reihenfolge angeordnet, beginnend mit Gold und Silber, gefolgt von Kupfer, Aluminium, Platin, Stahl, Eisen, Nickel, Mangan, Zinn, Blei, Quecksilber, Wismut, Antimon, Arsen, Selen, Tellur, Polonium, Bismut, Zinn, Blei, Quecksilber, Wismut, Antimon, Arsen, Selen, Tellur, Polonium.

Ged

Die

2

Massen
ihren
daß d
wirke
Leitve
Leitun
Darauf
Strom
weise

annehm
Legier
die zw
sich le
dem M
stamm
herang
E
positive
Maße,
Metalle
fähigke

1
2

Die elektrolytische Leitung in geschmolzenen Metalllegierungen

XVIII. Mitteilung

Zusammenfassende Betrachtung über die bisherigen Ergebnisse dieser Mitteilungsfolge

Von

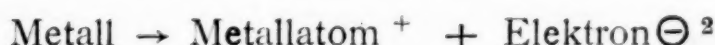
Robert Kremann

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1926)

Den allerverschiedensten Theorien über die Stromleitung (ohne Massentransport) in den Leitern erster Klasse, den Metallen und ihren Legierungen ist die sicher wohlfundierte Annahme gemeinsam, daß die negativen Valenzelektronen als die Träger des Leitvermögens wirken, wofür unter andern die Tatsache spricht, daß das atomare Leitvermögen, oder besser eine andere Funktion desselben, die Leitungskapazität¹ eine periodische Atomeigenschaft darstellt. Daraus folgt aber die Möglichkeit, daß in jedem Zeitmoment der Stromleitung im Metall eine bestimmte Anzahl positiver, beziehungsweise negativer Ionen da sein muß.

Da wir nun für die Metalle also ein Dissoziationsgleichgewicht



annehmen müssen, folgt sofort, daß beim Leitungsvorgang durch Legierungen, das ist also beim Strömen der negativen Elektronen, die zwei verschiedenen Atomarten entstammen, diejenigen, die sich leichter ionisieren, eine niedrigere Ionisierungsspannung haben, dem Metall mit der damit auch höheren Leitungskapazität entstammen, leichter gleiten, in stärkerem Maße zur Stromleitung herangezogen sein werden.

Bei genügenden Stromdichten werden nun sehr wahrscheinlich positive Massenteilchen mitgerissen, und zwar diejenigen in höherem Maße, welche stärker an den Elektronen haften, das sind diejenigen Metalle, die eine höhere Ionisierungsspannung, eine geringere Leitfähigkeit (Leitungskapazität) haben.

¹ J. C. Benediks Jahrb. d. Rad. u. Elektronik. XIII, 351, 1916.

² Skaupy, Verh. d. Deutch. phys. Ges. 16, 156, 1914.

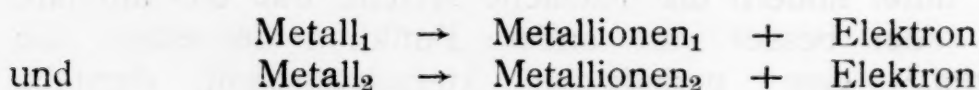
Damit kann es aber zu einer Verschiebung der Zusammensetzung der Legierung in der Stromrichtung kommen, worauf bereits vor längerer Zeit W. Nernst in seinem Lehrbuch¹ verwiesen hatte.

Der äußere Effekt wird von der Stromdichte bestimmt und kann erst von einer genügend hohen Stromdichte an meßbar in Erscheinung treten. Hiebei muß es grundsätzlich gleichgültig sein, ob die Legierungen im festen oder flüssigen Zustande vorliegen.

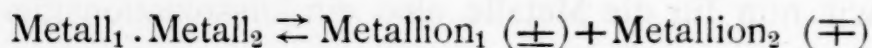
Der Unterschied wird nur im Schwellenwert der Stromdichte bestehen, der bei festen Legierungen ceteris paribus wegen der gleichzeitig notwendigen Arbeit der Überwindung der Gitterkräfte bei gewiß erheblich höheren Werten liegen wird, als bei flüssigen Legierungen.

Doch diese, wenn es so erlaubt ist zu sagen, rein physikalische Plattform reicht sicher nicht aus, das gesamte Erscheinungsbild zu erklären.

Es kann erst eine Vervollständigung finden, wenn wir valenzchemische Erwägungen heranziehen, die mich ausschließlich veranlaßt haben, im weiten Rahmen die Konzentrationsverschiebungen bei der Elektrolyse von Metallegierungen zu studieren. Diese können wir ganz kurz dahin präzisieren, daß wir annehmen dürfen, daß neben den Dissoziationsgleichgewichten:



sicher auch bei Bildung intermetallischer Verbindungen in genügenden Konzentrationsbeträgen der Dissoziationsvorgang



eine Rolle spielt.

Skaupy hat für diese Gleichgewichte der Metalle in verdünnten Amalgamen einerseits die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für sie sehr wahrscheinlich gemacht, anderseits in weiterer Verfolgung der Analogie zwischen flüssigen Metallen und Elektrolytlösungen für den Durchgang von Gleichstrom durch flüssige Legierungen das Eintreten von Konzentrationsänderungen gefolgert² und versucht, die günstigsten Bedingungen für den Nachweis solcher Konzentrationsänderungen zu geben.

Um zwischen den Enden der Strombahn eine bestimmte Konzentrationsdifferenz erreichen zu können, muß das Produkt aus Länge der Strombahn und Stromdichte einen gewissen Wert überschreiten. Ist es kleiner, kann bei noch so langer zeitlicher Ausdehnung des Versuches diese Differenz nicht hervorgerufen werden.

¹ VIII. — X. Auflage 1921, S. 473, Enkes Verlag.

² Verh. d. phys. Ges. 16, 156, 1914.

Es läßt sich nach Skaupy, bei gegebenen Werte des Produktes der Stromdichte j (Amp./cm²) und Länge L der Strombahn ein oberer Grenzwert für die sich einstellende Konzentrationsdifferenz ermitteln, wenn man Δc als Resultat der entgegengesetzt wirkenden osmotischen Druckdifferenz und der auf die Ionen des gelösten Stoffes wirkenden Kräfte annimmt. Man erhält so für kleine Werte von $\Delta c/c$

$$\Delta c/c = j^2/LRT \cdot 10^{12},$$

wo L die Leitfähigkeit in Ohm⁻¹ cm² bedeutet.

Solche Konzentrationsverschiebungen unter dem Einfluß eines Potentialgefälles konnte Skaupy beim Durchgang von Gleichstrom von Edelgasgemischen tatsächlich beobachten.¹

Nach dem Hindurchsenden von Gleichstrom von etwa 1 Amp. durch ein Gemisch von Neon mit zirka 10% Argon, das sich unter einem Druck von zirka 5 mm in einem z. B. 10 mm weiten und 300 mm langen Entladungsrohr mit Alkalimetallkathode befindet, erhält man an der Anode fast das reine Neonspektrum, an der Kathode das des Argons und dazwischen einen kontinuierlichen Übergang beider Spektren.

Es handelt sich hier um eine ganz allgemeine Erscheinung. Helium-Argongemische verhalten sich ganz analog.

Für Edelgase gilt dabei die Regel, daß sich das Gas mit der niedrigeren Ionisierungsspannung an der Kathode, das mit der höheren an der Anode anreichert. Diese Gaselektrolyse ist nicht beschränkt auf Edelgase.

So wandern z. B. Hg-Dämpfe in einer Edelgasatmosphäre zur Kathode.

Da die Edelgase die folgende Ionisierungsspannungsreihe haben:

He	Ne	Ar
565	496	352

und ihre Ionisierungsspannung höher als die aller anderen bekannten Gase und Dämpfe liegt, ist der Schluß Skaupy's berechtigt, daß diese Größe für den Verlauf der Elektrolyse bestimmend ist; wir werden später sehen, daß dies im großen ganzen auch bezüglich der Elektrolyse geschmolzener Legierungen zutrifft.

Skaupy gibt für diese Elektrolysenerscheinungen in Gasgemischen die folgende theoretische Erklärung:

Das Gas mit der niedrigen Ionisierungsspannung wird an einer beliebigen Stelle des Rohres offenbar zu höherem Betrag ionisiert sein, als das mit der höheren Ionisierungsspannung. Das Verhältnis der Anzahl der positiven Ionen des ersten Gases mit der niedrigeren

¹ Verh. d. phys. Ges. 18, 230, 1916.

Ionisierungsspannung zu der des zweiten mit der höheren Ionisierungsspannung wird daher stets größer sein, als der totalen Zusammensetzung des Gasgemisches entspricht. Da nun die positiven Ionen zur Kathode wandern, werden mehr Ionen des ersten Gases dahin gehen. Umgekehrt müssen, um ein Auftreten von Druckunterschieden zu verhindern, verhältnismäßig mehr unelektrische Atome des Gases mit der höheren Ionisierungsspannung zur Anode wandern.

Das Ergebnis ist also, daß sich das eine Gas an der Kathode, das andere an der Anode anreichert, bis das sich ausbildende Konzentrationsgefälle der weiteren Scheidung ein Ziel setzt.

Bei der experimentellen Prüfung der obigen Skaupy'schen Formel an Metallegierungen ergab sich jedoch, daß sie in quantitativer Hinsicht den Verhältnissen nicht gerecht wird.

Kinsky¹ hat Elektrolysenversuche mit Bariumamalgam mit rund 0.13% bei einer Stromstärke von 1.5 Amp. und einer Zeitdauer von 2500 Amperestunden durchgeführt.

Bei einer Länge der Strombahn l von 10 cm entsprach die angewandte Stromdichte j gleich 0.5 Amp./cm². Skaupy errechnet demgemäß eine relative Konzentrationsänderung $\Delta c/c$ von 0.02, die sich analytisch hätte nachweisen lassen müssen, was aber Kinsky nicht gelang.

Nach den Versuchen, die ich in Gemeinschaft mit R. Müller und F. Kienzl² ausgeführt habe, ist es verständlich, warum Kinsky keine Effekte beobachten konnte: die von ihm angewandte Stromdichte war um ungefähr zwei Zehnerpotenzen zu klein. Zum zweiten aber gibt die Skaupy'sche Formel nicht Raum für das Ansteigen von Elektrolyseneffekte mit steigender Stromdichte bis zu einer Grenzstromdichte, eines der wichtigsten experimentellen Ergebnisse der in dieser Mitteilungsfolge niedergelegten Versuchsreihen, über die zusammenfassend sich folgendes sagen läßt:

Der stationäre Zustand zwischen der unter dem Einfluß des Potentialgefälles erfolgenden Konzentrationsverschiebung und der Rückdiffusion wird jeweils in zeitlicher Folge erreicht, die je nach der Individualität der Legierung und den sonstigen äußeren Bedingungen 3 bis 24 Stunden entspricht. Für jede Legierung bestimmter Zusammensetzung ist der erreichte Elektrolyseneffekt bei bestimmter Temperatur abhängig von der Stromdichte und dem Abstand der Elektroden.

Es ergab sich, daß mit steigender Stromdichte und bestimmtem Elektrodenabstand die Elektrolyseneffekte ansteigen, um sich schließlich einer Grenzstromdichte zu nähern, oberhalb der eine weitere Stromdichtesteigerung keine Effektsteigerung mehr hervorruft. Andererseits steigt der Elektrolyseneffekt bei konstanter Stromdichte

¹ Zeitschr. f. Elektr. 14, 406, 1908.

² Monatsh. f. Chem. 45, 157, 1924.

mit steigendem Elektrodenabstand an, wieder bis zu einem »Grenzelektrodenabstand«, oberhalb dem eine weitere Steigerung des Elektrodenabstandes keine Effektsteigerung mehr hervorruft, das heißt man wird also bei ein und demselben Legierungspaar für einen jeden Elektrodenabstand eine gesonderte Stromdichteeffekt-kurve erhalten, welche jeweils mit steigendem Elektrodenabstand immer höheren Werten der Elektrolyseneffekt entspricht, solange man sich unter dem Elektrodengrenzabstand befindet, oberhalb der eine weitere Steigerung der Rohrlänge eben keine Effektsteigerung mehr hervorruft.

Viel weniger durchsichtig und erforschbar scheint der Einfluß der Temperatur auf die Größe der Elektrolyseneffekte.

Es liegt schon in der Natur der Sache, daß sich bei den verschiedenen Legierungsparen die Elektrolysenversuche nicht bei der gleichen Temperatur durchführen lassen. Jedem Legierungspaar entspricht ein optimales Temperaturgebiet der günstigsten Untersuchungsmöglichkeit. Aus Gründen der Versuchstechnik können im allgemeinen tiefschmelzende Legierungen nur bei tieferen Temperaturen, hochschmelzende nur bei hohen Temperaturen untersucht werden und in beiden Fällen ist in der Regel das Temperaturintervall der Untersuchungsmöglichkeiten ein recht beschränktes.

Nur in einzelnen Fällen gelang es, das Phänomen innerhalb von Temperaturintervallen von mehreren hundert Graden zu untersuchen.

Bei der Elektrolyse einer rund 42%₀ enthaltenden Blei-Wismut-Legierung¹ mit einer Stromdichte von 2.53 Amp./mm² und einem den Grenzelektrodenabstand übersteigenden Elektrodenabstand von 20 bis 21 cm ergab sich im Temperaturintervall von 140 bis 440°, ein praktisch konstanter Effekt von $19.5 \pm 0.4\%$. Zum gleichen Ergebnis führten Versuche mit einer 58.5 Atomprozent Sn enthaltenden Zinn-Aluminiumlegierung² mit einer Stromdichte von 8.3 Amp./mm² und einer Rohrlänge von 20 cm, im Temperaturbereich von 800 bis 1600°, wo der Effekt $3.75 \pm 0.5\%$ betrug.

Diese Tatsache ist recht auffällig und, wenn es nicht gerade eine Zufallserscheinung bei den beiden untersuchten Legierungsparen ist, lautet das Ergebnis, daß innerhalb der Fehlergrenze die Elektrolyseneffekte geschmolzener Metallegierungen praktisch von der angewandten Temperatur unabhängig zu sein scheinen.

Wir sahen, daß die Elektrolyseneffekte durch ein Kompromiß zweier inverser Faktoren zustande kommen: des einen Konzentrationsunterschied anstrebenden Einflusses des Potentialgefälles und der einen Konzentrationsausgleich bewirkenden Rückdiffusion. Der Temperatureinfluß auf die Elektrolyseneffekte muß demnach

¹ R. Kremann u. A. Brodar, Monatsh. f. Chemie. 44, 343, 1923.

² R. Kremann u. J. Dellacher, Monatsh. f. Chemie. 45, 387, 1924.

durch die Temperaturabhängigkeit beider inverser Teileigenschaften bedingt werden. Wir wissen nur sicher, daß die Rückdiffusion mit steigender Temperatur steigt und aus diesem Grunde die Effekte mit steigender Temperatur abnehmen sollten.

Andererseits dürfen wir vermuten, daß die Konzentrationsverschiebung unter dem Einfluß des Potentialgefälles als eine vom Schwingungszustand der Atome abhängige Größe mit steigender Temperatur zunehmen wird. Wenn also beide Einflüsse in den betrachteten Temperaturintervallen gleichsinnig und annähernd gleichdimensional mit der Temperatur sich ändern, ist kompensationsmäßig praktische Unabhängigkeit der Elektrolyseneffekte von der Temperatur im Sinne der vorgegebenen experimentellen Beobachtungen möglich. Aus den Versuchen mit den Zinn-Aluminium-Legierungen folgt, daß die zuerst auf Grund der Ergebnisse mit den Bi-Pb-Legierungen ausgesprochene Vermutung unrichtig ist, daß bei höheren Temperaturen die Rückdiffusion überwiegt und die Elektrolyseneffekte dann ceteris paribus stark abnehmen müßten, d. h. daß hochschmelzende Legierungen aus diesem Grunde ceteris paribus nur geringe Elektrolyseneffekte zeigen und bei diesen sinngemäß zur Erzielung höherer Elektrolyseneffekte höhere Stromdichten notwendig sein würden, als ceteris paribus bei niedrig schmelzenden.

Der scheinbare Widerspruch, daß auf Grund der experimentellen Tatsachen dies aber zutrifft, kann vielleicht dadurch seine Erklärung finden, daß eben nicht der Temperatureinfluß als solcher es ist, der bei hochschmelzenden Legierungen jeweils unter gleichen Bedingungen kleinere Effekte verursacht, als bei tiefer schmelzenden Legierungen, sondern der individuelle Charakter der betreffenden Legierungspaare.

Eine experimentelle Prüfung dieser Annahmen, die ja ihrerseits zur Deutung experimentell gefundenen Materials aufgestellt wurden, also nur den Wert von Arbeitshypothesen tragen, ist deshalb schwer tunlich, weil, wie schon eingangs erwähnt, die verschiedensten Legierungspaare, hoch- wie niedrighschmelzende, sich in den gleichen und weit ausgedehnten Temperaturintervallen auf ihre Elektrolyseneffekte, wenigstens nach der bisher eingehaltenen Methode, nicht untersuchen lassen.

Selbstverständlich erscheint es, daß die jeweils erreichten Elektrolyseneffekte bei einem Legierungspaar abhängig sind von der Zusammensetzung desselben und zwar so, daß sie bei der gleichatomigen Legierung ein Maximum aufweisen, sowohl dann, wenn wir dieses Phänomen dominierend als durch rein physikalische Ursachen bedingt ansehen, als auch bei valenzchemischer Auffassung desselben, wenn die beiden Komponenten der Legierung der Hauptsache nach eine äquimolare Verbindung liefern, sei es auch nur im flüssigen Zustande, ohne daß es zu ihrer Abscheidung im festen Zustande kommt. Vertreten wir aber die Ansicht, daß das behandelte Phänomen durch valenzchemische Ursachen bedingt oder wenigstens beeinflusst wird, so darf man annehmen, daß

einer jeden Verbindung zweier Metalle ein ausgezeichneter Elektrolyseffekt entspricht, der bei Überschuß der einen oder andern Komponente seinem Werte nach vermindert wird. Es werden dann entweder die Konzentrations-Effektkurven beiderseits des der äquimolaren Zusammensetzung entsprechenden Maximums nicht ganz symmetrisch verlaufen, wie bei dem Legierungspaar Zinn-Quecksilber bei einer Stromdichte von 10 Amp./mm^2 beobachtet wurde, oder wird eine Verschiebung des Maximums der Konzentrationseffektkurve nach oder zumindest in der Richtung der Zusammensetzung dieser Verbindung eintreten, wie es die Bi-Sn-Legierungen¹ bei einer Reihe verschiedener Stromdichten bei genügend langer Versuchsdauer zeigen.

Im besonderen ergab sich noch bei den Na-Hg-Legierungen, daß im Bereich von 13 bis 32% Na die Elektrolyseffekte mit steigendem Natriumgehalt stetig ansteigen, woraus man schließen darf, daß die Verbindung $\text{Na}_3\cdot\text{Hg}_2$ die kleinsten, die Verbindung $\text{Na}_3\cdot\text{Hg}$ die höchsten Elektrolyseffekte aufweist.

Aus den besprochenen Versuchsergebnissen scheint es wahrscheinlich, daß wohl in erster Linie physikalische Ursachen das Phänomen der Elektrolyse geschmolzener Metallegierungen bedingen, daß aber in zweiter Linie auch valenzchemische Momente mit eine Rolle spielen.

Zu ganz ähnlichen Schlüssen führt uns die Betrachtung des

Wanderungssinnes

der Komponenten bei den einzelnen Legierungsparen.

Welche Annahmen wir über die Stromleitung bei Metallegierungen auch machen, sicher ist jedenfalls, daß in erster Linie jeweils die leicht ablösbaren Elektronen der äußeren Schalen für die metallische Leitung verantwortlich zu machen sind, was schon die bereits erwähnte Tatsache plausibel macht, daß die Leitungskapazität der Metalle eine periodische Atomeigenschaft ist.

Es wäre daher auch ein Zusammenhang zwischen Leitungskapazität und Wanderungssinn bei der Elektrolyse von Metallegierungen ganz verständlich, der seinen Ausdruck in der Tatsache findet, daß es auf Grund des Beobachtungsmaterials fast die Regel schien, daß bei der Elektrolyse von Legierungen unter Massentransport das Metall mit der höheren Leitungskapazität sich an der Kathode anreichert.

Neuere Untersuchungen haben nun ergeben, daß nicht immer die leicht ablösbaren Elektronen der Metalle, die außerhalb der stabilen Schalen sich befinden, als die Valenzelektronen anzusprechen sind. Vielmehr werden nach neueren Untersuchungen von Bohr die Valenzelektronen, wie z. B. bei Vanadium, Titan, Cer

¹ R. Kremann, H. Krieghammer u. A. Tröster. Monatsh. f. Chemie. 46, 1926.

und vielen anderen Elementen, in die nächstinnere Schale aufgenommen.

Aus der Elektronenverteilung an der Oberfläche z. B. bei Skandium 2, 8, 9, 2 kann man nicht auf die Zahl der ablösbaren Elektronen schließen, sondern entnimmt erst aus dem Verhalten des Skandiums bei chemischen Reaktionen und dem optischen Verhalten, daß drei Elektronen unter Bildung eines Ions mit Edelgasschale abgelöst werden.

Beim Kupfer fungiert sogar ein Elektron aus einer stabilen 18-Schale als Valenzelektron, während anderseits z. B. beim zweiwertigen Zinn und Blei nicht alle außerhalb der stabilen 18-Schale liegenden abgelöst werden.¹

Es ist also die leichte »Ablösbarkeit« der Elektronen, welche die Wertigkeit und den Verlauf chemischer Reaktionen, und, was im Hinblick auf unser Thema zu betonen wichtig scheint, das Leitvermögen bedingen, nicht eindeutig durch die Zugehörigkeit zu einer stabilen Schale (Edelgasschale) bedingt.

Das Maß für die Ablösbarkeit eines Elektrons sind vielmehr die Ionisierungsarbeiten oder Ionisierungsspannungen des Metalls, d. h. die Energien J_1 , J_2 , die man zuführen muß, um dem Metall das erste, zweite usw. Elektron zu entreißen.

Wenn man eine Reihe von Ionisierungsarbeiten in Kalorien pro Grammatom angeben will, so kann man eine solche entweder aufstellen für die Ablösbarkeit jeweils des ersten Elektrons, oder aber für die Ablösbarkeit bis zu dem Elektron, wie es etwa der normalen chemischen Wertigkeit entspricht, also z. B. bei Zn bezüglich des zweiten, bei Aluminium bezüglich des dritten Elektrons, eine Grenze, die meist, nach obigem jedoch nicht immer, zusammenfällt mit der Grenze zwischen den Ablösbarkeiten der Elektronen der äußersten betreffenden Edelgasschale von den nächsten außen umlaufenden Elektronen. Die Ionisierungsarbeiten, die sich aus Stossionisations- und röntgenoskopischen Messungen ableiten lassen, steigen mit der Anzahl der abgelösten Ionen und machen bekanntlich einen ganz besonderen Sprung, wenn ein Elektron aus einer stabilen Edelgasschale abgetrennt wird.

Für die Abtrennungsarbeiten jeweils des ersten leichtest ablösbaren Elektrons ergibt sich die folgende Reihe:

He >	Ne >	Ar >	Hg >	Zn >	Cd >	Pb >
565	496	352	240	215	205	183
Cu >	Mg >	Ag >	Mn >	Tl >	Ca >	Al >
178	174	173	170	170	139	137
Sr >	Li >	Ba >	Na >	K >	Rb >	Cs
130	123	119	118	99	95	89

¹ H. G. Grimm u. K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. Phys. 19, 141, 1923.

Bei Ordnung nach Ablösarbeit bis zu dem höchstwertigen Ion, sofern es noch in der äußeren Schale sich befindet,¹ ergibt sich die Reihe:

Al >	Zn >	Cd >	Mg >	Ca >	Sr >	Ba >	
650	451	429	344	271	251	228	
Cu >	Ag >	Mn >	Li >	Na >	K >	Rb >	Cs
278	173	170	123	118	99	95	89

Vergleicht man damit die Reihe der Leitungskapazitäten:

Bi <	Sb <	Li <	Mn <	Hg <	Al <	Sn <
0.1	0.2	0.2	0.22	0.33	0.43	0.44
Mg <	Zn <	Cd <	Cu <	Ca <	Sr <	Pb
0.49	0.55	0.6	0.65	0.75	0.8	0.45
Ba <	Ag <	Na <	K <	Rb <	Cs <	
1.0	1.45	1.4	3.2	3.4	3.7	

so sieht man beim Vergleich mit der Reihe der Ionisierungs-
spannungen bezüglich des ersten abspaltenden Ions eine Überein-
stimmung in dem Sinne, daß mit sinkendem Wert der Ablösarbeit
die Leitungskapazität steigt, wie die Auswahl der folgenden
Elemente dartut:

Hg <	Zn <	Cd <	Cu <	Ag <	Na <
		K <	Rb <	Cs.	

Bei Einbeziehung der übrigen Elemente in die vergleichende
Betrachtung ergaben sich, abgesehen von kleineren Unterschieden
in der Reihung von Mg und den Erdmetallen, die erheblichsten
Unterschiede in der Stellung von Aluminium und Lithium. Keine
wesentlich bessere Übereinstimmung erzielt man beim Vergleich
mit der Ablösarbeit der höchstwertigen Ionen. Hier läßt sich nur
noch vor Zn das Al reihen: Al < Zn < Cd < usw. Versuchen wir
nun auf Grund der bisherigen Versuche über die Elektrolyse ge-
schmolzener Metallegierungen und der Skaupy'schen Versuche
über die Gleichstromelektrolyse von Gasgemischen bezüglich der

¹ Nach den Angaben von Herzfeld und Grimm, Zeitschrift für Physik, 19, 141, 1923 und Frank, Phys. Zeitschrift, 22, 413, 1921, beziehungsweise einer gütigen Privatmitteilung Prof. Herzfelds, für die ihm an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

Wanderungsrichtung der Metalle in geschmolzenen Legierungen bei der Elektrolyse eine Art Spannungsreihe in dem Sinne aufzustellen, daß jeweils das rechts befindliche Metall zur Kathode sich verschiebt, so erhält man die Reihe:

Anode \rightarrow He \rightarrow Ne \rightarrow Ar \rightarrow Bi \rightarrow Sb \rightarrow Hg \rightarrow Pb \rightarrow Sn \rightarrow
 \rightarrow Zn \rightarrow Cd \rightarrow Cu \rightarrow Ag \rightarrow Al \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Kathode.

Abgesehen vom Aluminium fällt diese Reihe zusammen mit der Reihe steigender Leitungskapazität und im rechten Teil der Reihe auch mit der Reihe der abnehmenden Ionisierungsspannungen.

Denn obgleich eine Symbasie zwischen steigender Leitungskapazität und sinkender Ionisierungsspannung bei allgemeiner Betrachtung nicht vorhanden ist, so besteht eine solche, wenn man von Aluminium absieht, bei Auswahl nur derjenigen Elemente, welche zufällig aus technischen Gründen zu den Versuchen über die Elektrolyse Verwendung fanden.

Man käme also zu dem Schluß, daß jeweils der Unterschied der Leitungskapazität für die Stromrichtung maßgebend wäre, wenn nicht die Stellung des Aluminiums zeigen würde, daß dieser aus dem zunächst vorliegenden Material gezogene Schluß nicht richtig sein kann.

Vielmehr scheint die Spannungsreihe mit der Reihe der Ionisierungsspannungen bezüglich der Abspaltung des ersten Elektrons symbath zu gehen, worauf die Stellung des Aluminiums in beiden Reihen deutet, sowie die Tatsache, daß bei der Gleichstromelektrolyse von Edelgasgemischen, beziehungsweise Gemischen von Edelgasen und den Dämpfen anderer Metalle jeweils die Komponente mit der niedrigeren Ionisierungsspannung zur Kathode sich verschiebt.

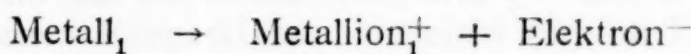
Dagegen beobachtet man andererseits auch zwischen der Spannungsreihe in der Richtung zur Kathode und der Reihe der abnehmenden Ionisierungsspannungen gewisse Unterschiede. Vor allem ist es das Blei, das zur Herstellung des Parallellismus zwischen den beiden Reihen in der Spannungsreihe vor dem Kadmium zu stehen kommen müßte, was aber mit den experimentellen Befunden, die zur Aufstellung der Spannungsreihe geführt hatten, in Widerspruch steht.

Solche Unterschiede können aber kaum auffallen, da ja der Vergleich der experimentell festgestellten Spannungsreihe und der Ionisierungsspannungsreihe bezüglich des ersten Elektrons a priori willkürlich ist.

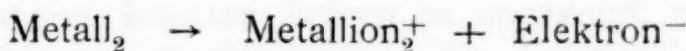
Es ist wohl wahrscheinlich, daß meist die leichtere oder schwerere Abtrennung des ersten Elektrons im Zusammenhang mit dem Wanderungssinn der Komponenten binärer Legierungen stehen

wird, doch ist es sehr gut möglich, daß in einzelnen Fällen auch die Abtrennung eines zweiten oder höheren Elektrons eine Rolle spielen kann. Damit würde sich für die betreffenden Fälle die Stellung des in Frage kommenden Metalles in der Reihe der vergleichbaren Ionisierungsspannungen verschieben und eine Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Spannungsreihe wäre dann zu gewärtigen, d. h. es käme mit der Spannungsreihe zum Vergleich eine Reihe von Ablösungsspannungen von Elektronen verschiedener Ordnung, wenn es erlaubt ist, diesen Ausdruck zu gebrauchen, ohne daß sich von vornherein sagen läßt, welche bei den einzelnen Metallen gerade zu wählen wären. Dies ließe sich eben nur aus der experimentell festgestellten Spannungsreihe ableiten, falls man für das Phänomen der Elektrolyse von Metalllegierungen und den Wanderungssinn der Komponenten eben die Ionisierungsspannung Metall—Elektron als entscheidend ansehen würde.

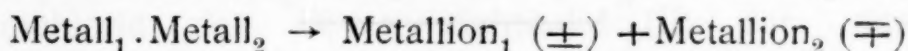
Diese Annahme allein erscheint aber sicher nicht ausreichend, weil, wie bereits erwähnt, neben dem physikalischen Moment der jeweiligen Dissoziation:



und



sicher auch bei Bildung intermetallischer Verbindungen in genügenden Konzentrationsbeträgen der Dissoziationsvorgang



eine Rolle spielt.

Auch dieser Vorgang ist natürlich für den Wanderungssinn bei der Elektrolyse mitbestimmend und kann die Unterschiede der Reihe der abnehmenden Ionisierungsspannungen bezüglich des ersten, leichtest abspaltbaren Ions und der Spannungsreihe mit-erklären.

Noch viel größeren Schwierigkeiten begegnet man bei der Suche nach quantitativen Beziehungen. Einmal lassen sich, wie erwähnt, bei den verschiedenen Metallpaaren ungemein schwer die Elektrolyseneffekte bei merklich vergleichbaren Bedingungen untersuchen. Dazu kommt, daß der Elektrolyseneffekt ja einen stationären Zustand darstellt, der durch zwei inverse Einflüsse bestimmt wird. Es wird also die die Wanderungsrichtung einsinnig bestimmende Komponente des Elektrolyseneffekts, die Konzentrationsverschiebung unter dem Einfluß des Potentialgefälles bei den verschiedenen Metallegierungen nicht immer symmetrisch gehen mit dem total beobachteten Effekt. Denn die entgegengesetzte Wirkung der Rückdiffusion, wird bei Betrachtung von Metallpaar zu Metallpaar in anderem Maße sich ändern, als die Konzentrationsverschiebung unter dem Einfluß des Potentialgefälles, die nach früherem ihrerseits ja im Zusammenhang mit den Ionisierungsspannungen der in Betracht kommenden Komponenten stehen dürfte.

So sieht man beispielsweise, daß im System K-Na, wo die Unterschiede der Ionisierungsspannung kleiner sind als z. B. im System Ag-Al, die Elektrolyseneffekte sicher erheblich größer sind als im System Ag-Al. Wenngleich dieses Beispiel sich auch auf nicht vergleichbare Bedingungen bezieht, macht das bei einer so grobsinnigen Betrachtung wenig aus und es zeigt immerhin, daß es aus den oben erwähnten Gründen ungemein schwer ist, quantitative Schlüsse aus dem vorliegenden Versuchsmaterial zu ziehen.

Eines kann man wohl mit Sicherheit sagen: Immer dort, wo eine Komponente ein Metall mit mehr metalloiden Charakter ist, wie Bi oder Sb, sind die Effekte besonders groß, und zwar jedenfalls deshalb, weil der Polaritätsunterschied der Komponente relativ am größten zu sein scheint. Dies deutet eben darauf hin, daß die gegenseitige Verbindungsfähigkeit der Metalle im Sinne der Ausführungen des Verfassers in der ersten Mitteilung dieser Folge mit dem Wert der jeweils erzielten Elektrolyseneffekte im Zusammenhang stehen wird und so das Bild der Gesamterscheinung wohl noch verwickelter macht.

und
Di-o-
magn
linge
Bede
ähnli
durch
stellt
Alum
Krys
durch
p-Xy
235 b
meth
ist s
Lösu
Zust
in ih
weiß
Dure
Penta
Rings
säure
Da d
und
Nade
daß
nur c
liche

Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind

II. Trimethylen-triphenylmethan-triketon-dikarbonsäuren

Von

Richard Weiß, Armin Spitzer und Jakob L. Melzer

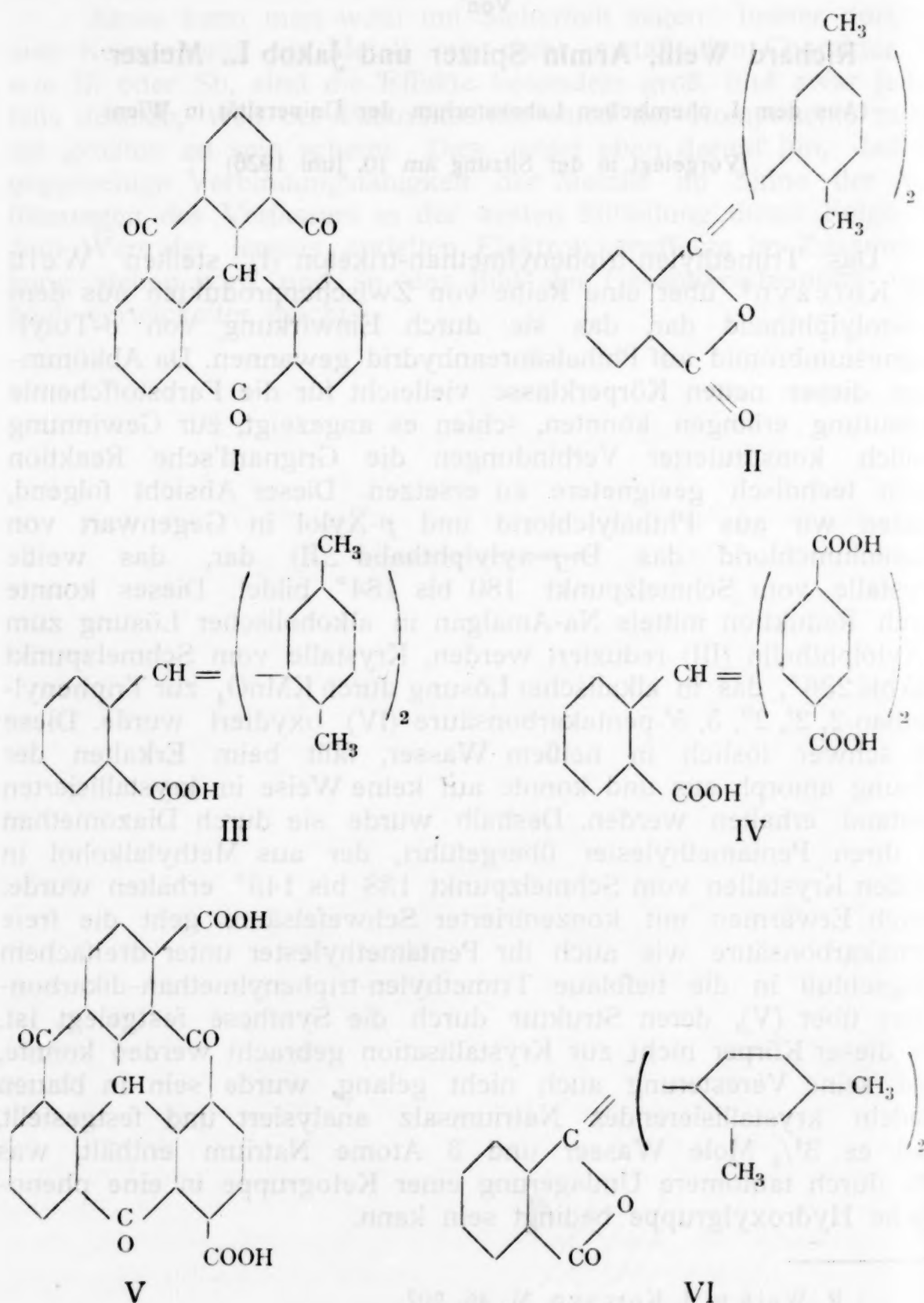
(Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität in Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1926)

Das Trimethylen-triphenylmethan-triketon (I) stellten Weiß und Korczyn¹ über eine Reihe von Zwischenprodukten aus dem Di-*o*-tolylphthalid dar, das sie durch Einwirkung von *o*-Tolylmagnesiumbromid auf Phthalsäureanhydrid gewannen. Da Abkömmlinge dieser neuen Körperklasse vielleicht für die Farbstoffchemie Bedeutung erlangen könnten, schien es angezeigt, zur Gewinnung ähnlich konstituierter Verbindungen die Grignard'sche Reaktion durch technisch geeignetere zu ersetzen. Dieser Absicht folgend, stellten wir aus Phthalylchlorid und *p*-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid das Di-*p*-xylylphthalid (II) dar, das weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 180 bis 184° bildet. Dieses konnte durch Reduktion mittels Na-Amalgam in alkoholischer Lösung zum *p*-Xylolphthalin (III) reduziert werden, Krystalle vom Schmelzpunkt 235 bis 236°, das in alkalischer Lösung durch KMnO₄ zur Triphenylmethan-2, 2', 2'', 5, 5'-pentakarbonsäure (IV) oxydiert wurde. Diese ist schwer löslich in heißem Wasser, fällt beim Erkalten der Lösung amorph aus und konnte auf keine Weise im krystallisierten Zustand erhalten werden. Deshalb wurde sie durch Diazomethan in ihren Pentamethylester übergeführt, der aus Methylalkohol in weißen Krystallen vom Schmelzpunkt 138 bis 143° erhalten wurde. Durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure geht die freie Pentakarbonsäure wie auch ihr Pentamethylester unter dreifachem Ringschluß in die tiefblaue Trimethylen-triphenylmethan-dikarbonsäure über (V), deren Struktur durch die Synthese festgelegt ist. Da dieser Körper nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, und seine Veresterung auch nicht gelang, wurde sein in blauen Nadeln krystallisierendes Natriumsalz analysiert und festgestellt, daß es 3½ Mole Wasser und 3 Atome Natrium enthält, was nur durch tautomere Umlagerung einer Ketogruppe in eine phenolische Hydroxylgruppe bedingt sein kann.

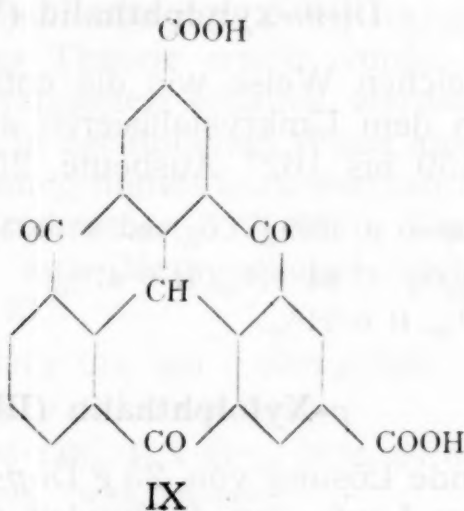
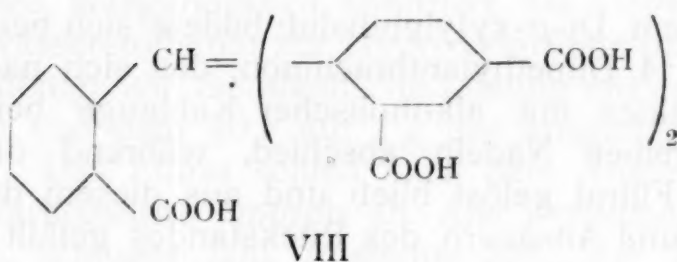
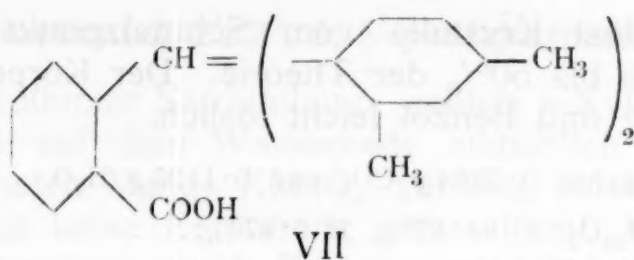
¹ R. Weiß u. J. Korczyn, M. 45, 207.

Die gleiche Reaktionsfolge führte vom Phthalsäureanhydrid und *m*-Xylol ausgehend über das Di-*m*-xylylphthalid (VI), Schmelzpunkt 159 bis 162°, das *m*-Xylolphthalin (VII), Schmelzpunkt 234 bis 240°, zur Triphenylmethan 2, 2' 2'', 4, 4''-pentakarbonsäure (VIII), die ebenfalls keine Krystallisationsfähigkeit zeigte und wieder durch ihren Pentamethylester charakterisiert wurde. Schmelzpunkt 160 bis 162°. Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure



entsteht
triphenylmethan
organisch
auch

30 g
Temp
Laufe
minut
Nach
des R
ab, da



entstand aus dieser Verbindung die dunkelblaue Trimethylen-triphenylmethan-triketon-dikarbonsäure (IX), die wieder in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich und amorph ist, daher wurde auch sie in ihr Natriumsalz übergeführt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Di-*p*-xylylphthalid (II).

Eine Lösung von 30 g frisch vorbereitetem Phthalyl-chlorid und 30 g *p*-Xylol in 100 cm³ Schwefelkohlenstoff, die stets auf einer Temperatur von 40 bis 50° erhalten wurde, versetzten wir im Laufe einer halben Stunde in mehreren Portionen mit 45 g Aluminiumchlorid und erhitzen das Gemenge noch weitere 3 Stunden. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes und Zersetzung des Rückstandes mit Wasser und Salzsäure schied sich das Phthalid ab, das mit verdünnter Lauge gewaschen und hierauf aus Alkohol

mehrmals umgelöst Krystalle vom Schmelzpunkt 180 bis 184° lieferte. Ausbeute bis 50% der Theorie. Der Körper ist in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich.

0.1910 g Substanz gaben 0.5864 g CO₂ und 0.1125 g H₂O.

Ber. für C₂₄H₂₂O₂: C 84.17%, H 6.47%;

gef. C 83.48%, H 6.59%.

Neben dem Di-*p*-xylylphthalid bildete sich bei dieser Reaktion auch etwas 1.4 Dimethylanthrachinon, das sich nach dem Kochen des Rohproduktes mit alkoholischer Kalilauge beim Erkalten der Lösung in gelben Nadeln abschied, während das Phthalid als Alkalisalz im Filtrat gelöst blieb und aus diesem durch Abdampfen des Alkohols und Ansäuern des Rückstandes gefällt werden konnte.

Di-*m*-xylylphthalid (VI)

wurde in der gleichen Weise wie die entsprechende *p*-Verbindung gewonnen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig schmolz es bei 159 bis 162° Ausbeute. 25% der Theorie.

0.1863 g Substanz gaben 0.5699 g CO₂ und 0.1033 g H₂O.

Ber. für C₂₄H₂₂O₂: C 84.17%, H 6.47%;

gef. C 83.43%, H 6.21%.

p-Xylolphthalin (III).

Eine siedende Lösung von 25 g Di-*p*-xylylphthalid in 700 cm³ Alkohol wurde im Laufe von 4 Stunden mit 200 g dreiprozentigen Natriumamalgams versetzt und darauf noch 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und Lösen des Natriumsalzes in heißem Wasser schied sich auf Zusatz von Salzsäure das Phthalin ab und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 235 bis 236°. Die Ausbeuten waren gering, bestenfalls 10% der Theorie.

0.1862 g Substanz gaben 0.5675 g CO₂ und 0.1145 g H₂O.

Ber. für C₂₄H₂₄O₂: C 83.67%, H 7.03%;

gef. C 83.12%, H 6.88%.

m-Xylolphthalin (VII)

konnte auch nach der vorstehend beschriebenen Reduktionsmethode aus Verbindung VI erhalten werden. Ausbeute 50% der Theorie. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig Krystalle vom Schmelzpunkt 234 bis 240°.

0.1811 g Substanz gaben 0.5563 g CO₂ und 0.1149 g H₂O.

Ber. für C₂₄H₂₄O₂: C 83.67%, H 7.03%;

gef.: C 83.78%, H 7.10%.

Triphenylmethan-2, 2', 2'', 5, 5'-pentakarbonsäure (IV).

Das in verdünnter Natriumlauge gelöste *p*-Xylolphthalin wurde unter Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich mit etwas mehr als der berechneten Menge KMnO_4 versetzt. Nachdem auch nach längerem Erhitzen keine Entfärbung mehr eintrat, wurde das überschüssige Permanganat durch Zusatz von Alkohol reduziert und das abgeschiedene Mangandioxyd abfiltriert. Da vielleicht auch das zentrale Methanwasserstoffatom zur Hydroxylgruppe oxydiert worden sein konnte, erhitzen wir die alkalische Lösung mit dreiprozentigem Natriumamalgam, von dem 40 g auf 1 g des Ausgangsmaterials verwendet wurden. Das Filtrat schied nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Pentakarbonsäure amorph ab. Alle Versuche, sie krystallisiert zu erhalten, schlugen fehl. Ausbeute 25⁰/₀ der Theorie.

Ebenso ließ sich das *m*-Xylolphthalin (VIII) zur Triphenylmethan-2, 2', 2'', 4, 4'-pentakarbonsäure (VIII) oxydieren, wobei eine Ausbeute von 73·8⁰/₀ der Theorie erzielt wurde. Auch diese Verbindung konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

Deshalb stellten wir in der üblichen Weise aus beiden isomeren Säuren in ätherischer Lösung mittels Diazomethan ihre Pentymethylester dar. Der Triphenylmethan-2, 2', 2'', 5, 5'-pentakarbonsäure-pentamethylester zeigte aus Methylalkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 138 bis 143°.

0·1780 g Substanz gaben 0·4227 g CO_2 und 0·0791 g H_2O .

0·1628 g „ „ 0·3581 g AgJ (nach Zeisel).

Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$: C 65·14⁰/₀, H 4·91⁰/₀, OCH_3 29·04⁰/₀;

gef. C 64·77⁰/₀, H 4·97⁰/₀, OCH_3 29·06⁰/₀.

Der Triphenylmethan-2, 2', 2'', 4, 4'-pentakarbonsäure-pentamethylester schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 160 bis 162°.

0·1870 g Substanz gaben 0·4512 g CO_2 und 0·0791 g H_2O .

0·1840 g „ „ 0·3975 g AgJ (nach Zeisel).

Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$: C 65·14⁰/₀, H 4·91⁰/₀, OCH_3 29·04⁰/₀;

gef. C 65·80⁰/₀, H 4·73⁰/₀, OCH_3 28·54⁰/₀.

Trimethylen-triphenylmethan-triketon-3, 3'-dikarbonsäure (V).

Je 1 g Triphenylmethan-2, 2', 2'', 5, 5'-pentakarbonsäure wurde mit 15 cm^3 Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1·84 eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, wobei die Lösung sich bald dunkelblau färbte und hierauf beim Eingießen in viel Wasser die Dikarbonsäure in dunkelblauen Flocken abschied. Da die Verbindung hartnäckig Schwefelsäure zurückhielt, wurde sie nach dem Abfiltrieren in 1 *n* Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt. Alle Versuche, sie in krystallisiertem Zustand zu erhalten, scheiterten. Deshalb stellten wir ihr Natriumsalz dar, das sich durch Zusatz von etwas Alkohol aus ihrer eingeeengten Lösung in 1 *n* Natronlauge

krystallinisch abschied. Durch mehrmaliges Umlösen aus Wasser wurde die Verbindung analysenrein erhalten.

20·810 mg Substanz gaben 40·670 mg CO₂ und 4·949 mg H₂O.¹

50·840 mg » » 19·200 mg Na₂SO₄.

Ber. für C₂₄H₇O₇Na₃ + 3·5 H₂O: C 53·420%, H 2·620%, Na 12·800%;

gef. C 53·300%, H 2·660%, Na 12·230%.

In der gleichen Weise wurde die Wasserabspaltung bei der Triphenylmethan-2,2',2'',4,4'-pentakarbonsäure und die Reindarstellung des Natriumsalzes der Trimethylen-triphenylmethan-triketon-4,4'-dikarbonsäure (IX) durchgeführt.

0·1730 g Substanz gaben 0·3647 g CO₂ und 0·0274 g H₂O.

0·2122 g » » 0·0862 g Na₂SO₄.

Ber. für C₂₄H₇O₇Na₃ + 1·5 H₂O: C 57·250%, H 2·000%, Na 13·720%.

gef. C 57·490%, H 1·760%, Na 13·150%.

Die Analysen liefern also Werte, die auf einen Wassergehalt der Salze schließen lassen und anzeigen, daß auch eines der drei Ketonsauerstoffatome nach vorhergehender Enolisierung ein Atom Natrium bindet.²

Die freien Säuren sind in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Dagegen lösen sie sich mit blauer Farbe in konz. Schwefelsäure und verdünnten Alkalien. Beide Verbindungen sind unschmelzbar. Beim Erhitzen bleiben sie bis 250° unverändert, oberhalb dieser Temperatur beginnt allmählich die Zersetzung.

¹ Diese Analyse wurde vom chem. Laboratorium Dr. H. Weil in München ausgeführt.

² Zur Analyse wurden die Salze bei 100° getrocknet.

benüt
ihn zu
Oxyd
obiger
bloß
gleich
von C
Chlor
Zwang

(1918),

Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

VII. Mitteilung

Die Bestimmung von Wolframverbindungen und des metallischen Wolframs durch Destillation im Tetrachlorkohlenstoff-Luftstrom

Von

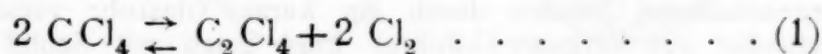
Ludwig Moser und Karl Schmidt

(Mit 2 Textfiguren)

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Mai 1926)

Der Gedanke, den Dampf von Tetrachlorkohlenstoff und seine thermischen Dissoziationsprodukte in der quantitativen Analyse zu verwenden, rührt von Jannasch¹ her, der Phosphate, ferner Verbindungen des Wolframs, Molybdäns und Vanadins auf diese Weise bei Rotglut in die Chloride oder Oxychloride überführte. Nach anfänglichen, ungünstig verlaufenen Versuchen, bei denen ein Gemisch von CCl_4 -Chlor angewendet wurde, arbeiten Jannasch und seine Schüler später nur mehr mit $\text{CCl}_4\text{—CO}_2$ oder mit ersterem allein. Der thermische Zerfall des Tetrachlorkohlenstoffes verläuft dabei nach Jannasch und anderen Beobachtern hauptsächlich nach folgenden zwei Gleichungen:



Die ungünstigen Erfahrungen, die Jannasch mit dem zuerst benützten Gemisch von CCl_4 -Dampf und Cl_2 gemacht hatte, führten ihn zu der irrigen Auffassung, daß die quantitative Zersetzung der Oxyde von der pyrogenen Aufspaltung des CCl_4 im Sinne der obigen Gleichungen unabhängig sei, so daß die gewünschte Reaktion bloß dem Tetrachlorkohlenstoff zuzuschreiben sei, nicht aber dem gleichzeitig frei gewordenen Chlor. Durch die ständige Zuführung von Chlor wurde die Konzentration eines Gleichgewichtsfaktors, des Chlors, wesentlich erhöht, was nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges notwendig zu einem Rückgang der Dissoziation, also zur

¹ I. f. prakt. Ch., [2], 78 (1908), 21, 80 (1909), 127, 88 (1913), 129, 97 (1918), 93, 141, 154.

Bildung von Tetrachlorkohlenstoff führen mußte. Aus dieser Überlegung ergibt sich, daß Jannasch bessere Ergebnisse erhalten mußte, wenn er ohne Chlorbeimengung arbeitete, was auch durch seine Versuche durchaus bestätigt wird, es folgt aber weiter noch, daß durch eine Störung des Gleichgewichtes im entgegengesetzten Sinne wie oben, die Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffes noch verbessert werden könne, wenn man für einen rascheren Zerfall desselben sorgte: Dies geschieht am einfachsten durch gleichzeitiges Zumischen von Luft, also durch Arbeiten im CCl_4 -Luftstrom. Durch die so erfolgende Oxydation des CCl_4 (möglicherweise auch des C_2Cl_4 und C_2Cl_6) ist mehr Chlor im Entstehungszustande vorhanden und eben dieses ist es, dem der CCl_4 seine besondere thermische Wirkung verdankt.

I. Die Apparatur.

Die von uns für diese und andere quantitative Bestimmungen im Tetrachlorkohlenstoff-Luftstrom verwendete Apparatur ist wesentlich einfacher, als die von Jannasch benützten kostspieligen Quarzröhren mit Schliffen. Unsere Vorrichtung bestand im wesentlichen aus dem Vergaser, dem Verbrennungsrohr samt Vorlage und dem Ofen.

Als Destillationsrohr wurde ein Jenaer Glasrohr von 72 cm Länge, von dem ein 30 cm langes Stück im Winkel von 60° abgebogen war (seine l. W. betrug 1.2 cm) verwendet; der größte Teil der Biegung tauchte in einen als Vorlage dienenden offenen Erlenmeyerkolben. Das Rohr war in einem kleinen Verbrennungsofen mit sieben Bunsenbrennern gelagert und wurde während der Versuchsdauer mit Tonkacheln bedeckt. Wichtig ist es, daß man auch die Biegungsstelle des Rohres noch durch eine schräg gestellte Kachel erwärmt, um so eine Verdichtung der Destillationsprodukte an dieser Stelle möglichst zu vermeiden. Um weiter eine Kondensation der aus dem Vergaser gelangenden CCl_4 -Dämpfe zu verhindern, muß dieser möglichst knapp an das Verbrennungsrohr angeschlossen sein. Nach verschiedenen Abänderungen gaben wir dem Vergaser die Form eines U-Rohres, das mit einem vorgeschalteten U-Rohre durch ein kurzes Glasrohr verschmolzen ist. Der längere Schenkel des Vergaser-U-Rohres trägt einen mit Schliff aufgesetzten Hahntrichter, der mit CCl_4 beschickt wird. In der Fig. 1 ist diese einfache Vorrichtung wiedergegeben. Der Vergaser befindet sich in einem auf 100° erhitztem Wasserbade; durch passende Stellung des Tropftrichterhahnes findet regelmäßiges Verdampfen der einfallenden CCl_4 -Tropfen statt und der Dampf wird sofort durch die aus einem Gasbehälter mit Schwefelsäure getrocknete Luft, die noch das vorgeschaltete U-Rohr passieren muß, weiter geführt. Durch einfaches Schließen des Hahnes stellt man die weitere Zufuhr von CCl_4 ab und kann je nach Bedarf, dann nur im Luft- oder in einem anderen Gasstrom arbeiten.

Die zu erhitzende Probe befindet sich im Rohre in einem nicht zu kurzen Porzellan- oder Quarzschiffchen.

Die Arbeitsweise mit dieser Anordnung ist eine sehr einfache. Die bei den Destillationen entstandenen flüchtigen Chloride setzen sich zum größten Teile schon im abgebogenen Schenkel des Verbrennungsrohres ab. Nach Beendigung der Destillation entfernt man das Rohr zwecks rascheren Abkühlens aus dem Ofen und saugt die Vorlagenflüssigkeit mehrmals bis zur Biegungsstelle auf, wodurch

sich das Sublimat meist leicht löst. Nach dem Abspülen des Rohres zieht man es aus dem Kolben heraus und kann die allenfalls noch haften gebliebenen Anteile der Destillationsprodukte mit einem Glasstab vollkommen entfernen.

II. Versuche und ihre Ergebnisse.

1. Die Bestimmung des Wolframations durch Fällung.

Angewendet wurden reinste Wolframsäure und Natriumwolframat z. A., deren Gehalt an WO_3 sowohl mit Benzidin,¹ wie auch mit Quecksilber(1)nitrat bestimmt wurde. Bei diesem Anlasse wurden diese beiden Methoden überprüft und festgestellt, daß sie gleichwertig sind. Die Benzidinmethode liefert besonders bei Gegenwart von SO_4^{--} -Ion, wobei der krystallinische Benzidinsulfatniederschlag den flockigen Benzidinwolframatniederschlag mitreißt,

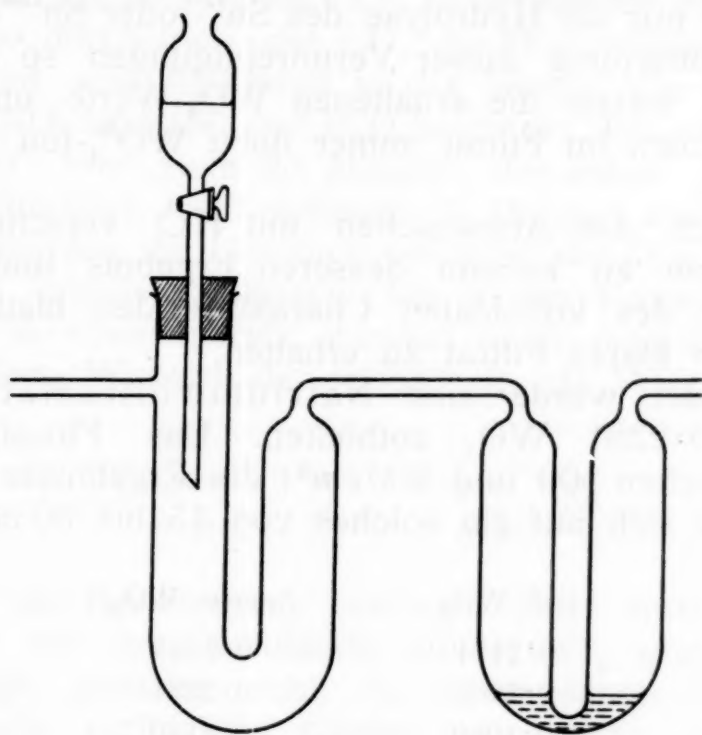


Fig. 1.

stets ausgezeichnete Ergebnisse, was durch eine größere Anzahl von Analysen erhärtet wurde.² Dabei erfolgte die Fällung immer in der Siedehitze nach Zugabe von 4 bis 5 cm^3 $n/2-H_2SO_4$. Die Beobachtung, daß Alkalisalze vom Niederschlag eingeschlossen werden, können wir nicht bestätigen, auch ist die Unlöslichkeit des Benzidinwolframates genügend groß, daß das Filtrat praktisch frei von WO_4^{--} -Ion ist und sich die von Gilbert³ vorgeschlagene nochmalige Fällung erübrigt.

¹ v. Knorre, Ber., 38 (1905), 783.

² Diese und andere Einzelheiten sind in der Dissertation von K. Schmidt enthalten.

³ Gilbert, Lunge-Berl, Chem. Untersuchungsmethoden, Bd. II, 510.

Da bei den Destillationen mit CCl_4 in der Vorlagenflüssigkeit stets Cl^- -Ion neben freiem Cl vorhanden ist, so kam die Fällung des Wolframatons mit HgNO_3 wegen der großen Mengen von mitfallendem HgCl nicht in Betracht.

Dagegen wurde die von Mdivani¹ empfohlene Fällung von blauem Wolframoxyd (W_2O_5) mit Zinn(2)chlorid als ganz unbrauchbar erkannt. Zum Beweise dieser Behauptung soll auf unsere in dieser Hinsicht gemachten Erfahrungen näher eingegangen werden.

Nach Mdivani soll die Wolframatlösung ($0.1 \text{ g } \text{WO}_3$) mit 20 cm^3 einer frisch bereiteten Zinn(2)chloridlösung ($50 \text{ g } \text{SnCl}_2$ und $200 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ konz.) versetzt, zum Sieden erhitzt und 2 Minuten kochen gelassen werden. Der filtrierte Niederschlag soll nach dem Waschen mit heißem Wasser gegläht und als WO_3 gewogen werden.

Es ist naheliegend, daß das Waschen des Niederschlages mit heißem Wasser nur die Hydrolyse des Sn^{++} - oder Sn^{+++} -Ions bewirkt, so daß eine Entfernung dieser Verunreinigungen so nicht möglich ist; tatsächlich waren die erhaltenen WO_3 -Werte um 5 bis 11% zu hoch, trotzdem im Filtrat immer noch WO_4^{--} -Ion nachgewiesen werden konnte.

Aber auch das Auswaschen mit HCl verschiedener Konzentration führte zu keinem besseren Ergebnis und es war oft schwer wegen des kolloidalen Charakters des blauen Wolframoxides nur ein klares Filtrat zu erhalten.

Angewendet wurde eine Natriumwolframatlösung, von der 20 cm^3 0.2281 WO_3 enthielten. Das Flüssigkeitsvolumen wechselte zwischen 100 und 200 cm^3 ; die Ergebnisse der zweiten Reihe beziehen sich auf ein solches von 15 bis 30 cm^3 .

Angew. WO_3	Gef. WO_3	Angew. WO_3	Gef. WO_3
0.2281	0.2171	0.2281	0.2258
0.2281	0.2200	0.2281	0.2261
0.1140	0.1069	0.1140	0.1130
0.1140	0.1069	0.1140	0.1128

Die etwas besseren Ergebnisse der zweiten Reihe wurden unter Zugrundelegung unserer Erfahrungen gewonnen; wir änderten die Versuchsbedingungen dahin ab, daß wir zur kalten Wolframatlösung die siedende Zinn(2)chloridlösung in einem Gusse zufügten, wodurch ein rascheres Ausflocken des kolloidalen blauen Wolframoxides stattfand; das Auswaschen wurde mit HCl (1:5) besorgt. Trotzdem aber enthielten die Filtrate geringe Mengen von WO_4^{--} -Ion.

Da die einfache Bestimmung der Wolframsäure nach diesem Verfahren unmöglich ist, so ist auch die Angabe von Mdivani, nach dem man auf diesem Wege die verhältnismäßig schwierige

¹ Mdivani, Bull. Soc. Chim. [4], 9 (1911), 122.

Trennung der Wolframsäure vom Eisen vornehmen könne, unrichtig. Unsere Versuche, die in neutralen, schwach alkalischen und schwach sauren Lösungen ausgeführt wurden, führten zur Erkenntnis, daß die Auswagen an WO_3 bei Gegenwart von Eisen noch kleiner wurden, wahrscheinlich zufolge der Bildung von komplexen Eisenwolframaten.

Demnach kommt die Bestimmung der Wolframsäure durch Zinn(2)chlorid nicht in Betracht und ist diese Methode aus dem Schrifttum zu streichen.

2. Die Bestimmung der Wolframsäure im CCl_4 - CO_2 -Strom nach Jannasch.

Es wurde genau nach den Angaben von Jannasch¹, jedoch mit unserer Apparateanordnung gearbeitet, der CCl_4 -Strom wurde derart geregelt, daß 20 Tropfen CCl_4 in der Minute zur Verdampfung kamen, ebenso durchstrich das CO_2 die Waschflüssigkeit mit einer Geschwindigkeit von 20 Blasen in der Minute. Die Vorlage wurde mit $15 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$ und $150 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ beschickt. Bei einer Temperatur von rund 450° war nach 25 Minuten der Inhalt des Schiffchens fast ganz verflüchtigt, nach weiteren 25 Minuten erschien das Rohr leer. Hierauf wurden die Flammen gelöscht, der CCl_4 abgestellt und im CO_2 -Strom erkalten gelassen. Die in der Vorlage gesammelten hydrolysierten Wolframchloride wurden nach dem Eindampfen mit HNO_3 auf dem Wasserbade schließlich als WO_3 zur Wägung gebracht.

Angew. WO_3

Gef.

Angew. WO_3

Gef. WO_3

0.2165

0.2162

0.4073

0.4074

Die für die Bestimmung benötigte Zeit betrug 3 bis $3\frac{1}{2}$ Stunden. Daß bei der Destillation etwas CCl_4 unzersetzt in die Vorlage gelangt, schadet nicht, da dieser schon bei Wasserbadtemperatur leicht verflüchtigt werden kann, ohne daß gleichzeitig ein Verlust an Wolframchlorid entsteht, wie wir uns außerdem noch durch besondere Versuche überzeugten. Zweifellos ist also das Verfahren von Jannasch brauchbar.

3. Die Bestimmung der Wolframsäure im CCl_4 -Luftstrom.

Bei derselben Versuchsanordnung und Arbeitsweise zeigte sich, wie zu erwarten war, eine wesentliche Herabsetzung der Destillationsdauer, der Schiffcheninhalt war schon nach 10 bis 12 Minuten vollständig verflüchtigt und das Rohr in höchstens 25 Minuten frei von Wolframchloriden. Um das zeitraubende Eindampfen der Vorlageflüssigkeit zu umgehen, sollte die Fällung des WO_4^{2-} -Ions mit Benzidin vorgenommen werden. Dazu mußte die

¹ Jannasch, a. a. O.

Vorlagenflüssigkeit gewechselt werden. Zuerst verwendeten wir 10%iges Ammoniak, in dem sich die ersten Anteile des Destillates glatt lösten, da jedoch das NH_3 durch das gleichzeitig aufgenommene Chlor zufolge Bildung von NH_4Cl bald unwirksam wird und daher Hydrolyse der später destillierenden Wolframchloride erfolgt, es aber nicht geraten schien wegen der möglichen Bildung von NCl_3 noch nachher NH_3 zuzufügen, so wählten wir zur Beschickung der Vorlage Wasser, das erst dann bei der Reinigung des Rohres nach Entfernung des Chlors durch Auskochen ammoniakalisch gemacht wurde. Nach dem Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure (meist wurden 4 bis 5 cm^3 n/2 H_2SO_4 zugefügt), wird mit NH_3 genau neutralisiert und mit Benzidin gefällt. Die Gesamtdauer einer Wolframbestimmung auf diesem Wege beträgt 2 bis 2 $\frac{1}{2}$ Stunden.

Angew. WO_3	Gef. WO_3
0.1741	0.1740
0.2836	0.2836
0.4142	0.4138
0.2516	0.2513

Die Ergebnisse des 4. Versuches beziehen sich auf hochgeglühte Wolframsäure, die ebenfalls in derselben Zeit quantitativ verflüchtigt wird.

In derselben Weise wurden Natrium- und Ammoniumwolframat bestimmt. Bei der Bestimmung des Natriumwolframates wurde das Salz zuerst im Luftstrom erwärmt, um das Krystallwasser zu entfernen; nach der Destillation blieb NaCl im Schiffchen zurück.

a) Natriumwolframat.

Gef.: H_2O 11.45%; WO_3 (mit Benzidin) 69.92%;
 WO_3 (Destillation) 69.84%;
 69.89%.

b) Ammoniumwolframat.

Gef.: WO_3 (durch Glühen) 81.50%; (mit Benzidin) 81.48 (Mittelwert);
 WO_3 (Destillation) 81.35%;
 81.51%.

4. Die Wolframbestimmung in Mineralien im CCl_4 -Luftstrom.

a) Scheelit (Kalziumwolframat).

Durch Aufschließen des Scheelits mit Natrium-Kaliumkarbonat erhält man nach Lösen und Filtrieren der Schmelze im Filtrat Na_2SiO_3 und Na_2WO_4 . Wir überzeugten uns, daß ein einfaches Abrauchen mit Flußsäure wegen der schweren Angreifbarkeit der

vom WO_3 umhüllten SiO_2 -Teilchen nicht zum Ziele führt, daher wurde das Gemenge von WO_3 und SiO_2 gleich im selben Platintiegel mit KHSO_4 geschmolzen und die Kieselsäure durch Ammonkarbonat bei 70° nach 12-stündigem Stehen abgeschieden.¹ Eisen und Kalzium wurden in üblicher Weise bestimmt.

Es wurde gefunden in Prozenten: WO_3 74·30, SiO_2 4·95, Fe_2O_3 0·67, CaO 18·67, Glühverlust 1·49.

Destillationsmethode.

Hier muß die Destillationsdauer wegen der schweren Angreifbarkeit des Minerals gegenüber den einfachen Wolframverbindungen erhöht werden; man bedarf für eine Einwage von 0·5 g Scheelit etwa 1 Stunde. Trotzdem aber kam es noch vor, daß im Schiffchen eine geringe Menge WO_3 zurückgeblieben war. Die Ursache dieses Fehlers liegt in dem Zusammenbacken des Minerals, sie läßt sich unschwer dadurch beheben, daß man die Probe mehr verteilt, was durch Zumischen von ungefähr 2 g ausgeglühtem Quarzsand bewirkt werden kann. So gelingt es leicht, sämtliches Wolframchlorid in die Vorlage zu bekommen; der Rückstand im Schiffchen zeigte, mit Zink und Salzsäure behandelt, keine Spur von Blaufärbung. Nach Reinigung des Rohres wurde aus der ammoniakalisch gemachten Vorlageflüssigkeit das WO_4^{--} -Ion mit Benzidin gefällt. Es wurden bei einer Einwage von 0·4788 g Scheelit 0·3557 WO_3 oder 74·29% gefunden.

Im Falle des Vorliegens eisenhaltiger Substanzen gelangt sämtliches Eisen als FeCl_3 mit dem Wolfram in die Vorlage und es handelt sich dann um eine quantitative Trennung dieser zwei Elemente, die nicht einfach ist. Die wenigen darüber im Schrifttum vorhandenen Angaben sind teils unvollständig, teils unrichtig, so daß wir uns auch mit dieser Frage befassen mußten.

Die Trennung des Wolframs vom Eisen.

Die am meisten geübte Trennung dieser beiden Elemente beruht auf dem zweimaligen Eindampfen der mit einer Mineralsäure (am besten Salzsäure) versetzten Wolframatlösung und Trocknen des Rückstandes bei 130° , wodurch die WO_3 entwässert und unlöslich gemacht wird.² Ist nun Ferrion zugegen, so fallen nach unseren Versuchen die Werte für WO_3 stets um 2 bis 5% zu hoch aus, weil die kolloidale WO_3 eben stets wechselnde Mengen des Eisen(3)ions adsorbiert. Es muß sich also an diese Methode immer eine weitere Operation anschließen, die die Entfernung des Eisens aus dem Wolframniederschlag bezweckt.

¹ H. Mennicke, Die Untersuchungsmethoden des Molybdäns, Vanadins und Wolframs, Verlag Krayn, 1913, p. 119.

² Cobenzl, Zeitschr. f. anal. Ch., 21 (1882), 114.

Meist wird diese Reinigung des Niederschlages durch einen Aufschluß mit Natriumkarbonat vorgenommen¹, und das Wolframat im Filtrate mit Benzidin gefällt; dieses Verfahren ist wohl brauchbar, aber recht umständlich.

Leider gelingt auch die sonst einwandfreie Fällung der Wolframsäure mit Benzidin bei Anwesenheit von Eisen nicht, ebenso ist es nicht möglich, das Eisen(3)ion mit Ammoniak oder Ammonkarbonat zu fällen, ohne daß beträchtliche Mengen Wolframsäure sich dem Eisenniederschlag beimengen. Zweifellos liegt die Ursache dieser Mißerfolge in dem Entstehen von basischen Ferriwolframat, deren Bildung keinesfalls zu umgehen ist.

Wir versuchten nun, die beim Eindampfen des Wolframat-Eisen(3)ion-Gemisches adsorbierten Eisenmengen auf anderem Wege, als durch Aufschluß, zu entfernen. Dabei wurden die Erfahrungen ausgenützt, die der eine von uns mit dem Abrauchen von Kaliumperchlorat und anderen Salzen mit Ammoniumhalogeniden vor kurzem gemacht hatte.² Nachdem seitdem festgestellt wurde, daß man kleine Mengen Fe_2O_3 durch Abrauchen mit NH_4Cl oder noch leichter mit einem Gemisch von NH_4Cl und NH_4Br quantitativ verflüchtigen könne, wurde dies auch bei Gegenwart von WO_3 versucht.

1. Verhalten von reinem WO_3 gegen die thermische Wirkung von Ammoniumhalogenid.

Versuchsanordnung.

Der die Substanz enthaltende Tiegel wurde auf einen kleinen Dreifuß gestellt, der sich in einem eisernen zylindrischen Luftbade befand, dessen Mantelfläche die Höhe des Tiegels überragte (Fig. 2). Die Temperaturmessungen wurden mittels zweier Thermometer A und B vorgenommen, deren Stellung sich aus der Fig. 2 ergibt.

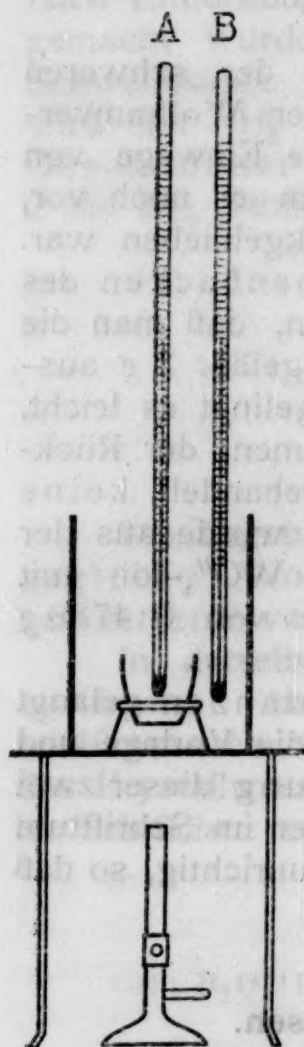


Fig. 2.

Angew. WO_3	Gef. WO_3	bei Temperaturen in Graden C. von	A	B
0.2812	0.2812		210	250
0.2812	0.2812		260	295
0.2812	0.2812		310	340
0.2812	0.2813		315	345

Das Abrauchen wurde mit je 2 g eines Gemisches aus gleichen Gewichtsteilen NH_4Cl und NH_4Br vorgenommen.

¹ Wunder und Schapiro, Ann. Chim. Analyt. appl., 17 (1912), 323.

² Moser und Marian, Ber. 59 (1926) 1335.

Es ergibt sich also, daß man WO_3 unbedenklich mit Ammoniumchlorid oder Ammoniumbromid bis auf 315° erhitzen kann, ohne daß eine Verflüchtigung zu befürchten ist.

2. Verhalten von mit Fe_2O_3 verunreinigter WO_3 .

Es wurde eine Lösung von Na_2WO_4 mit einer solchen von FeCl_3 zweimal mit Salpetersäure zum Trocknen eingedampft und das erhaltene Gemisch von $\text{WO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ nach dem Glühen gewogen.

Angew. 0.4639 WO_3 , $0.0048 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (Gehalt an Fe_2O_3 zirka 1%).

Gef. $\text{WO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 0.4663 bei 250° (A) und 275° (B) nach dem ersten Abrauchen.

Gef. $\text{WO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 0.4641 bei 295° (A) und 330° (B) konstant nach zweimaligem Abrauchen mit je $2 \text{ g NH}_4\text{Cl}$ und NH_4Br (1:1).

Auf Grund unserer Erfahrungen geht man am besten so vor, daß man das Gemisch der geglühten Oxyde in der Achatschale mit $2 \text{ g NH}_4\text{Cl}$ und NH_4Br (1:1) verreibt und einen aliquoten Teil je nach dem Eisengehalt dann zwei bis dreimal mit obigem Gemisch bei rund 300° abraucht. Es gelingt so leicht, bis zu 5% mitgefälltes Ferrion quantitativ zu verflüchtigen.

Im folgenden wurde versucht, die Schwierigkeiten der Wolfram-Eisentrennung dadurch zu umgehen, daß man einem Vorschlage von Jannasch folgend, der zu erheizenden eisenhaltigen Substanz KCl zufügte, wodurch sich das thermisch beständige und durch die Dämpfe des CCl_4 nicht angreifbare Doppelsalz $\text{FeCl}_3 \cdot \text{KCl}$ bilden soll.

Zur Überprüfung dieser Angabe wurde reinstes, selbst hergestelltes Eisen(3)karbonat von bekanntem Eisengehalt mit WO_3 und fein gepulvertem KCl innig gemischt und unter Temperaturkontrolle der Destillation im CCl_4 -Luftstrom unterworfen. Es zeigt sich, daß die Bildung von flüchtigem Eisen(3)chlorid nur bei Temperaturen unter Rotglut vermieden werden kann, allerdings gelangen bei höheren Temperaturen nur verhältnismäßig geringe Mengen von FeCl_3 in die Vorlage, so daß dann sogar die Fällung der Wolframsäure mit Benzidin möglich wird. Wenn man die Temperatur nicht höher als ungefähr auf 400° ansteigen läßt, findet eine Spaltung des Doppelsalzes überhaupt nicht statt, doch erhöht sich dabei gleichzeitig die Dauer der Destillation auf $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden. Aus diesem Grunde zogen wir es vor, wie immer, bei Dunkelrotglut zu arbeiten. Die von Jannasch zur Zurückhaltung von FeCl_3 angeratene Einführung von Glaswollestopfen in das Rohr halten wir nicht für gut, da hiedurch auch Wolframchloride aufgefangen werden.

b) Wolframit.

Er lag zur Analyse als feinkörniges Material von brauner Farbe vor. Die Gesamtanalyse durch Aufschluß mit Natriumkarbonat

in ähnlicher Weise wie oben durchgeführt, ergab in Prozenten: WO_3 75·77, SiO_2 0·92, FeO 9·65, MnO 13·33, CaO 0·22.

Destillationsmethode.

Auch hier führte die weitgehende Verteilung des fein gepulverten Minerals zum gewünschten Ziele: Wir mischten 2·5 g reinsten Quarzsand zu und destillierten 1 Stunde; der Rückstand zeigte sich frei von Wolfram. Als Vorlagenflüssigkeit wurde sehr verdünnte Salpetersäure gewählt, weil sich gezeigt hatte, daß dann viel weniger Eisen(3)ion, das ja mit dem Wolframchlorid ebenfalls in die Vorlage gelangt, eingeschlossen wird. Durch Eindampfen mit HNO_3 wurde dann die WO_3 abgeschieden, sie enthielt nur geringe Mengen Eisen adsorbiert: durch zweimaliges Abrauchen bei 290° mit NH_4Cl und NH_4Br war es möglich, das Eisen quantitativ zu verflüchtigen und dann die reine WO_3 zur Wägung zu bringen.

Angew. 0·3371 g Wolframit, gef. $\text{WO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 0·2562 g, nach d. Abrauchen WO_3 0·2548 oder 75·59%.

Angew. 0·7112 g Wolframit, gef. $\text{WO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 0·5402 g nach d. Abrauchen WO_3 0·5380 g oder 75·65%.

Dauer der Destillation 50 bis 60 Minuten, Temperatur Dunkelrotglut.

Bei zwei weiteren Analysen desselben Wolframits wurde das fein gepulverte Mineral mit 3 g KCl vermischt, um so das Eisen im Schiffchen zurückzuhalten. Es gelangte aber trotzdem eine geringe Menge von FeCl_3 ins Destillat, die jedoch die Fällung des WO_4^{2-} -Ions durch Benzidin nicht hinderte.

Angew. 0·4212 g Wolframit, gef. WO_3 0·3189 g oder 75·71%.

0·3918 g " " " WO_3 0·2965 " 75·68%.

Destillationsdauer 1 Stunde 50 Minuten, Temperatur schwache Dunkelrotglut, Vorlagenflüssigkeit Wasser.

Im Rückstand sind Eisen, Mangan, Kalzium und Kieselsäure bestimmbar, wobei natürlich das in die Vorlage destillierte FeCl_3 berücksichtigt werden muß.

Es sei erwähnt, daß mit gleich gutem Erfolge 4 weitere Analysen dieses Minerals ausgeführt wurden, deren Ergebnisse in der Dissertation von Schmidt enthalten sind.

Nach derselben Methode wurde Reinit, ein natürliches Eisen-(2)wolframat, der in schön ausgebildeten Krystallen vorlag, und Hübnerit, der im Wesen Manganwolframat ist, analysiert. Beide Mineralien waren durch den CCl_4 -Luftstrom in der auffallend kurzen Zeit von 20 bis 25 Minuten vollkommen zersetzt, trotzdem die Temperatur kaum Dunkelrotglut erreichte. Die Analyseergebnisse stimmten innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen sowohl untereinander, wie mit den nach dem Aufschluß mit Natriumkarbonat erhaltenen Werten überein.

5. Die Bestimmung von Wolframmetall im CCl_4 -Luftstrom.

a) Amorphes Wolfram.

Bei der Bestimmung des metallischen Wolframs zeigt sich die Überlegenheit unserer Arbeitsweise gegenüber der Destillation im CCl_4 - CO_2 -Strom ganz besonders. Als wir nämlich Wolframpulver in dem auf Rotglut erhitzten Ofen im CCl_4 - CO_2 -Strom destillierten, gelang es uns nicht, die Verflüchtigung des Wolframs in absehbarer Zeit zu Ende zu führen. Bei einer Einwäge von 0.2978 g Metall waren nach 45 Minuten 5.67% , nach 90 Minuten 14.54% , nach 120 Minuten 29.08% und nach 165 Minuten nur 38.15% des Metalles verflüchtigt.

Arbeitet man dagegen unter denselben Bedingungen derart, daß man durch 1 Stunde Luft überleitet, wobei das Metall unter Aufglühen in WO_3 übergeht, so gelingt es leicht, den erwünschten Vorgang in 40 bis 45 Minuten zu beenden; die Hauptmenge des Wolframs war bereits nach 25 Minuten überdestilliert, der Rest, der eine dunkle Farbe besaß (wahrscheinlich war nicht vollständige Oxydation durch die Luft erfolgt), destillierte etwas langsamer, jedenfalls aber war alles Wolfram nach im ganzen 45 Minuten in der ammoniakalischen Vorlagenflüssigkeit enthalten. Gleichzeitig befand sich in der Vorlage eine ganz geringe Menge Eisen.

Angew. Wolframmetall 0.3012 g , gef. WO_3 0.3776 g oder 99.43% W.

Im Schiffchen blieb ein kaum wägbarer, weißer Rückstand, der als SiO_2 erkannt wurde.

Diese Erfahrung läßt erkennen, daß die WO_3 leichter als Wolframmetall angegriffen wird und es war vorauszusehen, daß diese Wirkung noch erhöht wird, wenn man im CCl_4 -Luftstrom destilliert. Tatsächlich war der Inhalt des Schiffchens dann schon nach 10 bis 15 Minuten Destillationsdauer quantitativ überdestilliert. Dabei ist zu bemerken, daß es nicht notwendig war, vorerst durch Luft allein zu oxydieren, sondern es genügt die dem CCl_4 beigemengte Luft allein. Es ist also hier günstig, während der Destillation für einen genügend großen Luftüberschuß zu sorgen.

Man kann sagen, daß dieses Verfahren die am raschesten ausführbare Wolframbestimmung im amorphen Wolfram ist, denn man kann 2 Stunden nach dem Einwägen der Substanz bereits die Wolframbestimmung beendet haben.

Angew. Wolframmetall 0.2258 g , gef. WO_3 0.2833 g oder 99.51% W.

„ „ 0.4062 „ WO_3 0.5097 „ 99.52% W.

Destillationsdauer 10 bis 12 Minuten, Temperatur schwache Dunkelrotglut, Vorlagenflüssigkeit sehr verdünnte HNO_3 .

In derselben Weise wurde auch ein mit 0.75% Thoriumoxyd versetztes Wolframpulver untersucht. In höchstens 15 Minuten

war alles Wolfram verflüchtigt und der Schiffchenrückstand wurde zunächst als ThO_2 gewogen. Nachdem die Prüfung auf SiO_2 negativ verlaufen war, wurde mit KHSO_4 aufgeschlossen, mit NH_3 gefällt und durch Glühen in ThO_2 übergeführt. Die Wägung ergab, daß die im Schiffchen zurückgebliebene Substanz nur aus ThO_2 bestand.

Angew. Wolframmetall 0.6320 g, gef. WO_3 0.7882 g oder 98.91% W, ThO_2 0.0046 g oder 0.73% ThO_2 .

Angew. Wolframmetall 0.4140 g, gef. WO_3 0.5174 g oder 99.12% W, ThO_2 0.0031 oder 0.75% ThO_2 , Fe_2O_3 0.0006 oder 0.10% Fe.

Destillationsdauer wie oben, Bestimmung des WO_3 durch Eindampfen mit Salpetersäure. Fällung des Eisen(3)ions mit Ammoniak im Filtrat.

b) Duktiler Wolframdraht.

Es ist hinlänglich bekannt, daß der harte Wolframdraht seiner Analyse große Schwierigkeiten entgegensetzt. Darauf hat zuerst Arnold¹ hingewiesen und vor kurzem veröffentlichten Agte, Becker-Rose und Heyne² eine lesenswerte Abhandlung, die sich mit der Bestimmung geringer Mengen von Verunreinigungen im Wolframdraht befaßt. Am häufigsten wird in der Praxis der Aufschluß mit Nitrit gemacht, d. h. es wird der zerkleinerte Draht nach und nach in geschmolzenes Kaliumnitrit eingetragen. Diese Aufschlußmethode, die nur bei Übung und großer Vorsicht ohne Verluste durchführbar ist, hat den Hauptnachteil, daß das schmelzende Nitrit Platin, aber auch alle anderen üblichen Gefäßmaterialien stark angreift, außerdem ist das Nitrit selten frei von geringen Mengen SiO_2 und enthält zuweilen noch etwas Blei. Arbeitet man nach den früher genannten Autoren im Cl_2 - S_2Cl_2 -Strom bei 400°, so dauert eine derartige Trennung nach ihren eigenen Angaben zwischen 5 bis 20 Stunden. Es schien deshalb eine andere sicher und rasch zum Ziele führende Methode zweifellos von Vorteil.

Es war vorauszusehen, daß eine direkte Aufschließung des schwer angreifbaren Wolframdrahtes trotz Zerkleinerung desselben nicht gelingen würde. Selbst dann, als wir die Temperatur des Ofens bis auf helle Rotglut steigerten, konnte nur eine geringe Verflüchtigung von Wolframchloriden bemerkt werden und der Schiffchenrückstand zeigte bloß eine oberflächliche Oxydation zu WO_3 , das wieder teilweise verflüchtigt worden war. Wir wollten daher das Metall zuerst im Luftstrom allein vollkommen oxydieren, doch es zeigte sich, daß selbst nach vierstündigem Erhitzen wieder nur oberflächliche Oxydation eingetreten war.

¹ Arnold, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 88 (1914), 74, 333.

² Agte, Becker-Rose und Heyne, Zeitschr. f. angew. Chemie, 38, (1925), 1121.

Deshalb wurden die nachstehenden Versuche mit Sauerstoff ausgeführt. Hierzu wurde der im Diamantmörser fein zerstoßene Draht im Rohr im Sauerstoffstrom auf helle Rotglut erhitzt. Nach einstündiger Einwirkung wurde das Schiffchen aus dem Rohr genommen und das korallenartig verästelte WO_3 mit einem Glasstab zerdrückt; dabei konnten noch unoxydierte Teile des Drahtes wahrgenommen werden. Nach abermaligem einstündigen Erhitzen im Sauerstoff waren keine unangegriffenen Drahtteilchen mehr vorhanden.

Angew. W-Draht 0·1919 g, gef. WO_3 nach 1 Stunde 0·2298, nach 2 Stunden 0·2418.

Ein abermaliges einstündiges Erhitzen im Sauerstoff ergab keine Gewichtsänderung mehr: Es war also der Draht quantitativ in WO_3 übergeführt worden.

Wir versuchten nun, das gebildete WO_3 im CCl_4 -Luftstrom zu verflüchtigen, doch zeigte sich zu unserer Überraschung, daß dieses hochgeglühte WO_3 selbst bei heller Rotglut nur wenig von dem CCl_4 -Luftgemisch angegriffen wurde. Dieses WO_3 scheint eben in einer äußerst dichten Form vorzuliegen, denn wir hatten doch durch unsere oben angeführten Versuche gesehen, daß sowohl hochgeglühte WO_3 , wie auch jene, die durch Oxydation von amorphem Wolfram entsteht, unter denselben Bedingungen leicht quantitativ verflüchtigt werden kann. Die Tatsache nun, daß das aus amorphem Wolfram gebildete WO_3 im CCl_4 -Luftstrom leicht flüchtig ist, veranlaßte uns, das durch Verbrennung des duktilen Drahtes erhaltene WO_3 zunächst mit Wasserstoff zu reduzieren, was schon nach einer halben Stunde bei Dunkelrotglut gelang; der Schiffcheninhalt hatte eine schwarze, stellenweise dunkelblaue Farbe angenommen, denn es hatten sich durch die Reduktion hauptsächlich metallisches Wolfram, daneben aber auch einige niedrige Oxyde des Wolframs gebildet. Die Annahme, daß nunmehr eine volle Verflüchtigung des Wolframs möglich sein müsse, wurde durch die untenstehenden Versuchsergebnisse voll bestätigt.

Angew. 0·1992 g W-Draht, gef. 0·2504 g WO_3 oder 99·69% W; der im Schiffchen verbliebene Rückstand im Gewichte von 0·0003 g war frei von W. Es wurde $1\frac{1}{2}$ Stunden im O_2 - und $\frac{1}{2}$ Stunde im H_2 -Strom erhitzt, die Dauer der Destillation im CCl_4 -Luftstrom betrug 10 Minuten.

Angew. 0·4296 g W-Draht, gef. 0·5407 g WO_3 oder 99·82% W; der Schiffchenrückstand wog 0·0005 g oder 0·12%, er war frei von W. Versuchsbedingungen wie oben, Dauer der Destillation 12 Minuten.

Angew. 0·2176 g W-Draht, gef. 0·2726 g WO_3 oder 99·36% W; der Schiffchenrückstand wog 0·0017 g oder 0·78% ThO_2 .

Angew. 0·4209 g W-Draht, gef. 0·5263 g WO_3 oder 99·17% W; der Schiffchenrückstand wog 0·0032 g oder 0·76% ThO_2 .

Versuchsbedingungen wie oben, Destillationsdauer 15 Minuten.

Die Ergebnisse sind in jeder Hinsicht als befriedigend zu bezeichnen, der Aufschluß ist vollkommen, die Dauer einer

Wolframbestimmung im duktilen Draht beträgt nicht ganz 5 Stunden, also jedenfalls weniger als nach der Aufschlußmethode mit Kaliumnitrit.

Arbeitsvorschrift.

Der möglichst fein zerstoßene Draht wird im trockenen Sauerstoff 1 Stunde lang auf helle Rotglut erhitzt. Nach dieser Zeit wird das Schiffchen aus dem Rohr genommen und das gebildete WO_3 mit einem Glasstab zerdrückt. Häufig ist noch ein geringer Anteil des Drahtes nicht oxydiert worden, daher wird das Erhitzen im Sauerstoff noch $\frac{1}{2}$ Stunde fortgesetzt, dann der Sauerstoff durch Stickstoff verdrängt und bei derselben Temperatur $\frac{1}{2}$ Stunde lang Wasserstoff zwecks Reduktion des WO_3 zu amorphem W durchgeleitet und im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Im erkalteten Rohre wird nun der Wasserstoff durch Luft verdrängt, dann der Ofen wieder angeheizt und im Augenblick des Aufglühens des Schiffcheninhaltes der CCl_4 -Luftstrom angestellt, wodurch die quantitative Verflüchtigung des Wolframs innerhalb 12 bis 15 Minuten erfolgt. Je nach der Bestimmungsart des WO_4^{--} -Ions wählt man als Vorlagenflüssigkeit Wasser oder sehr verdünnte Salpetersäure.

Über die Analyse von Ferrowolfram und von Wolframstahl nach unserem Verfahren wird an anderer Stelle berichtet werden.

Über die Einwirkung von Bromlauge auf Harnstoff- und Guanidinderivate¹

(III. Mitteilung)

Von

Dr. Viktor Cordier

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1926)

Kurze Zeit vor Ausbruch des Weltkrieges hat mir die Akademie der Wissenschaften in Wien aus dem Legate Scholz eine Subvention zur Fortsetzung meiner Untersuchungen¹ zukommen lassen, wofür an dieser Stelle mein bester Dank ausgesprochen sei.

Äußere Hindernisse, die sich in der Folge noch immer mehr häuften, sind die Ursache, daß die Arbeit zunächst überhaupt nicht und dann nicht in dem Ausmaß fortgesetzt werden konnte, wie es ursprünglich beabsichtigt war. Z. B. gingen bei der bei Kriegsausbruch durchgeführten Räumung meines Laboratoriums mehrere für die Untersuchung bestimmte Präparate verloren.

Die in der vorliegenden Untersuchung gewonnenen Resultate sind in den drei Tabellen zusammengefaßt, die den Schluß der Abhandlung bilden. Ich glaube die Darstellung am übersichtlichsten zu gestalten, wenn ich sie unter Hinweis auf die Tabellen gebe.

I. Durch Säurereste substituierte Harnstoffe und Guanidine.

Von den 47 hier untersuchten Substanzen verhalten sich die durch saure Reste substituierten Harnstoffe und Guanidine (Tabelle I) mit wenigen Ausnahmen auch so, wie es die schon in der I. Mitteilung ausgesprochene Erfahrung² verlangt, d. h. es wird innerhalb der Fehlergrenzen nur ein Atom N abgegeben, wenn der Wasserstoff nur einer Amidogruppe ersetzt ist (z. B. Acetyl- und Butyrylguanidinpicrat). Ebenso bekommt man ein Atom N aus Harnstoff- und Guanidinderivaten, in denen durch einen zwei-basischen Säurerest unter zyklischer Bindung beide Amidogruppen angegriffen sind (z. B. Dialursäure, Kreatinin usw.), entsprechend der seinerzeitigen Auffassung:² »daß aus dem Ureid die zugehörige Ursäure (durch einseitige hydrolytische Spaltung) sich bildet, dadurch die eine Amidogruppe regeneriert wird und deshalb ihren Stickstoff elementar abgeben kann.« Diese Anschauung findet

¹ Vgl. hierzu Monatshefte für Chemie, 33 (1912), 759 bis 796 und 35 (1914), 9 bis 45.

² Monatshefte für Chemie, 33 (1912), 765 und 766.

noch eine Stütze darin, daß Cyansäure¹ in die der Stickstoff der substituierten Amidogruppe bei der Spaltung mit Bromlauge höchstwahrscheinlich übergeht, kein Gas meßbar abscheidet. Nebenbei bemerkt verhalten sich die Rhodanwasserstoffsäure und ihre Salze ebenso. Abweichungen von dieser Regel zeigen merkwürdigerweise die Amalinsäure, das allophanylmethansulfosaure (carbamid-sulfonessigsäure) Kalium² und das Acetylguanidinacetat³ (Nr. 4, 6 und 7). Während die erstere, in Anbetracht des normalen Verhaltens des Methyl- und Dimethylalloxans (Nr. 2 und 3), die ein Atom Stickstoff — hier ist ein öfters beobachteter störender Einfluß der vorhandenen Methylgruppen einmal nicht zu bemerken — quantitativ abgeben, zu wenig, nämlich auch nur ein Atom liefert, geben die beiden anderen Körper mehr ab, als dem einen zu erwartenden Stickstoffatom entspricht. Beim Tetramethylalloxantin (Amalinsäure) könnte man sich diese Anomalie vielleicht durch die Tatsache erklären, daß es ja bekanntlich bei der Oxydation in Dimethylloxan übergeht, das, wie nachgewiesen, eben nur ein Stickstoffatom zu messen erlaubt. Überhaupt glaube ich, daß in anderen Fällen analoge Vorgänge oder Verhältnisse die Ursache von unerwarteten Resultaten sind. Nach dem jüngst veröffentlichten Befund von Maxwell Bruce Donald,⁴ verläuft die Reaktion, wie schon längst bekannt, zwischen Harnstoff und Bromlauge nicht quantitativ, sondern bleibt bei 90% stehen, infolgedessen Stickstoff, Soda und zersetztes Hypobromit zu wenig gefunden werden,⁵ woran das gebildete Natriumcyanat die Schuld trägt. Wenn also schon beim freien Harnstoff derartiges zu konstatieren ist, um wie viel eher ist dann bei kompliziert zusammengesetzten Carbamidabkömmlingen eine Abweichung von der Theorie zu erwarten und erklärlich. Vergleicht man aber das Verhalten des allophanylmethansulfosauren (carbamid-sulfonessigsäuren) Kaliums mit dem des in der Amidogruppe noch einfach methylierten Salzes,⁶ das sich in der Bromlauge nur sehr rasch auflöst, aber sonst erwarteterweise gar nicht weiter unter Gasentwicklung reagiert, so ist diese Mehrabgabe von Stickstoff jedenfalls auffallend. Dasselbe gilt vom Acetylguanidinacetat, von dem nicht erwartet wurde, daß es mehr als ein Atom Stickstoff abgibt, um so mehr als das Acetylguanidinpikrat (Nr. 7) sich so ziemlich regelmäßig verhält. Hinzuzufügen wäre noch, daß das untersuchte Acetat von zwei ganz gesonderten Darstellungen⁷ stammte

¹ Emich, Monatshefte für Chemie, 12 (1891), 27.

² Andreasch, Monatshefte für Chemie, 1 (1880), 446.

³ Korndörfer, Arch. für Pharm., 241 (1903), 449 bis 478 und Chem. Zentralbl., 1903, II, 988.

⁴ Journ. Chem. Soc., London, 127, 2255 bis 2259 und Chem. Zentralbl., 1926, I, 891.

⁵ Dieses Manko stellte er quantitativ fest, was bisher noch nicht geschehen war.

⁶ D. i. methylallophanylmethansulfosaures (methylcarbamid-sulfonessigsäures) Kalium. Andreasch, Monatshefte für Chemie, 43 (1922), 487.

⁷ Vgl. Tabelle I, Nr. 7.

und selbstverständlich vorher, wie alle Präparate, auf Reinheit geprüft wurde. Bei den Körpern, die hierher gehören und gar keinen Stickstoff abspalten, war das vorauszusehen, da sie entweder schwefelhaltige Verbindungen sind, die im allgemeinen Stickstoff mit Bromlauge nicht entwickeln, oder solche die Wasserstoffatome der Amidgruppen substituiert enthalten, was erfahrungsgemäß meistens hindernd auf die Stickstoffabgabe wirkt.

II. Sonstige Harnstoff- und Guanidinderivate.

In der Tabelle II sind sonstige Harnstoff- und Guanidin-abkömmlinge zusammengefaßt, von denen einige überraschende Resultate insofern lieferten, als wie z. B. die beiden Thioharnstoffderivate (Nr. 15 und 16), entgegen der sonstigen Reaktionsweise solcher Körper mit Bromlauge, nicht zu vernachlässigende Gasquantitäten allerdings nicht in konstanten, sondern in sehr wechselnden Mengen abgaben; daß das Gas Stickstoff ist, stellte ich nach der in der II. Mitteilung¹ beschriebenen Methode fest. Im allgemeinen zeigen nämlich die Thioharnstoffe gar keine, oder höchstens nur eine minimale Gasentwicklung. Daß hier aber Gas auftritt, dafür mache ich die substituierenden Methylgruppen verantwortlich, die ja auch sonst bei vielen früher untersuchten Körpern Unregelmäßigkeiten (manchmal die Stickstoffabgabe begünstigend, manchmal sie verhindernd) veranlaßten und die bei der Reaktion mit Hypobromit gewiß als $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ abgespalten werden, das dann wahrscheinlich nach der Hoffmann'schen Nitrilreaktion,² teilweise, wie Nr. 39 zeigt, unter variabler, in keinem stöchiometrischen Verhältnis stehender Stickstoffabspaltung reagiert. Äthylamin (Nr. 40) verhält sich, nebenbei bemerkt, scheinbar ganz ähnlich. Anilin reagiert dagegen bekanntlich nicht unter Gasentwicklung, wodurch die vergeblichen Versuche der früheren Abhandlungen, aus ein- oder mehrfach phenylierten Harnstoffen und Guanidinen mit Bromlauge Stickstoff abzuspalten, zu erklären sind. Auch das Verhalten des *o*-Phenylbiguanids³ (Nr. 20) dürfte darauf zurückzuführen sein, indem sich vermutlich bei der Spaltung des Körper sehr wechselnde Mengen von Anilin bilden, dadurch den Austritt von verschieden viel Stickstoff verhindern und so die derart inkonstanten Stickstoffwerte bedingen.

Die eben besprochenen Befunde bei Methylthio- und Dimethylphenylthioharnstoff veranlaßten mich, auf einen ähnlichen, auffallenden, schon in der II. Mitteilung⁴ ausführlich behandelten Fall

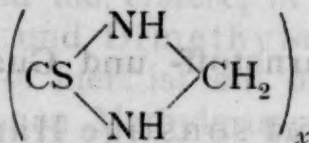
¹ Monatshefte für Chemie, 35 (1914), 22 ff.

² Hofmann weist ja selbst darauf hin, daß die Überführung der Amine in Nitrile mittels Hypobromit nur bei den höheren Gliedern der Reihe glatt, d. h. ohne Nebenreaktion verläuft.

³ Ziegelbauer, Monatshefte für Chemie, XVII (1896), 648 ff.

⁴ l. c.

zurückzukommen. Ich meine das Verhalten des Methylenthioharnstoffs. Über dieses selbst ist gar nichts Neues hinzuzufügen, nur die dort gezogenen theoretischen Folgerungen möchte ich auf Grund neuerer, teils eigener, teils anderweitiger Beobachtungen und Überlegungen vielleicht etwas modifizieren. Vor allem spricht seine Schwerlöslichkeit gegen eine monomolekulare, einfache Zusammensetzung, vielmehr dafür, daß es ein polymeres:

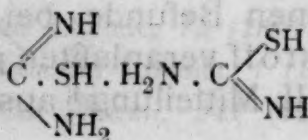


oder dgl. sei. Diese Vermutung wurde dann auch bis zu einem gewissen Grade bestätigt, indem ich eine beiläufige Molekulargewichtsbestimmung zustande brachte. Allerdings versagte die Rast'sche Methode,¹ wie alle anderen auch, weil die Substanz im geschmolzenen Kampfer ebenfalls unlöslich ist. Aber das von Zinke² für seine Zwecke abgeänderte Rast'sche Verfahren, das Perylen $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ statt Kampfer verwendet, bot Aussicht auf Erfolg, da sich darin der Methylenthioharnstoff scheinbar auflöst. Ein ideales Lösungsmittel ist zwar das geschmolzene Perylen auch nicht, denn infolge der tiefdunkelbraunen Farbe der Schmelze ist die Auflösung des zu untersuchenden Körpers sehr schwer zu beobachten und man ist nie sicher, ob auch wirklich alles gelöst ist. Die diesbezüglichen Versuche lieferten unter den von Zinke² angegebenen Kautelen folgende Resultate:

Schmelzpunkt des Perylens: 274.2°C . (unkorr.). Molekulardepression: 25.7° .
 0.2060 g Perylen und 0.0222 g Methylenthioharnstoff gemischt: Schmelzpunkte a) 272.5°C . (unkorr.) und b) 272.3°C . (unkorr.); Depression: a) $\Delta_1 = 1.7^\circ$ und b) $\Delta_2 = 1.9^\circ$. Gefundene Molekulargewichte: a) 164 und b) 145. Molekulargewicht berechnet = 88. Es scheint der Körper also bimolekular zu sein.

Das würde mit der jüngst von A. Hugershoff³ geäußerten Ansicht über die Konstitution des Thioharnstoffes übereinstimmen. Dann entspricht aber die Menge des abgespaltenen Stickstoffs nicht einem Atom, sondern zwei Atomen.

Hugershoff nimmt nämlich auf Grund seiner Acetylierungsversuche, bei welchen sofort ein Triacetylthioharnstoff, aber kein Mono- oder Diderivat entsteht, die bimolekulare Konstitutionsformel:



an, ohne aber eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt zu haben. Wie man sich dann darnach die Zusammensetzung des Methylenthioharnstoffs vorzustellen

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges., 55 (1922), 1051, 3727.

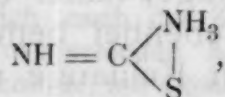
² „ „ 58 (1925), II, 2391.

³ „ „ 58 (1925), II, 2477 bis 2487.

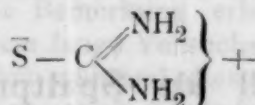
hätte, ist natürlich eine offene Frage. Es stehen dabei ja so viele verschiedene Substitutionsmöglichkeiten zur Verfügung, die wahrscheinlich bei den einzelnen Derivaten tatsächlich verifiziert sein können, unter denen man mit der Bromlauge-reaktion allein eben keine Auswahl für einen speziellen Fall treffen kann.

Dafür spricht z. B. auch das Verhalten des *o*-Phenylenthioharnstoffs (Nr. 33), der, wie man von vornherein vermutet, wohl denselben Molekülbau wie die Methylenverbindung aufweist, aber zum Unterschied von dieser gar keinen Stickstoff abgibt, also daher doch eine andere Konstitution haben dürfte. Wahrscheinlich ist dabei die C_6H_4 -Gruppe, gleich dem C_6H_5 -Rest in anderen Verbindungen, das Hindernis für die Stickstoffabgabe, die ja wahrscheinlich auch im *o*-Phenylbiguanid (Nr. 20), wie schon früher erwähnt, die Ursache der soweit auseinanderliegenden Stickstoffwerte sein dürfte. Jedenfalls ist im Sulfoharnstoff und seinen Derivaten, worauf ich schon seinerzeit hingewiesen habe (siehe II. Mitteilung) eine unsymmetrische Konstitution anzunehmen, die für die zwei Gruppen der Thioharnstoffabkömmlinge — die Stickstoff abgebenden und die Stickstoff nicht abgebenden — erst wieder verschieden angenommen werden müßte. Ist nun der Thioharnstoff tatsächlich bimolekular, was ich aber noch nicht für völlig bewiesen erachte, so wäre meine l. c. gegebene, wie ich damals glaubte, ziemlich ungezwungene Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Thioharnstoffe gegenüber Bromlauge nicht mehr aufrecht zu erhalten möglich, eine andere an ihre Stelle zu setzen, derzeit aber unter diesen Umständen eine vollkommen vage Spekulation.

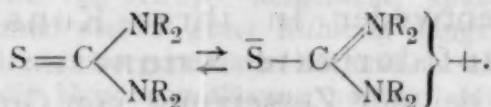
Eher vielleicht ließe sich die Ansicht von H. Lecher¹ zu einer diesbezüglichen Erklärung heranziehen, der dem Sulfoharnstoff einerseits die schon von E. A. Werner² vermutete ammoniumartige:



andererseits eine auch unsymmetrische, durch eine Zwitterionformel:



ausgedrückte Konstitution zuschreibt, welche letztere ihn in Form seiner Alkylderivate noch außerdem tautomer zu reagieren befähigen soll:



Aber ich glaube, daß auch da noch zu wenig Klarheit und sichere Grundlage geschaffen ist, um eine Erklärung zu versuchen, die Anspruch auf eine gewisse Berechtigung haben würde.

Das Oxamid und die Oxaminsäure (Nr. 21 und 22) fallen mit ihren Stickstoffwerten merkwürdigerweise ganz aus der Regel, indem nicht einzusehen ist, warum das erstere bei seinem symmetrischen Bau nur ein Atom Stickstoff abgibt, um so mehr als die letztere, deren Bildung bei der Oxamidzersetzung wohl angenommen werden kann, mit Bromlauge auch noch unter Stickstoffabgabe reagiert.

Beim Cyamelid $(CNOH)_x$ (Nr. 23) hoffte ich durch die Hypobromitreaktion vielleicht eine kleine Andeutung über die Konstitution des Körpers, oder mit anderen Worten über die Größe des x zu

¹ Ann. d. Chem., 445, 77 bis 82 und Chem. Zentralbl., 1926, I, 359.

² Journ. Chem. Soc., London, 101, 2180 und 2191 und Chem. Zentralbl., 1913, I, 793.

erhalten, aber die gefundenen Werte lassen wohl keinen nennenswerten diesbezüglichen Schluß zu, außer vielleicht den, — wenn man dabei nicht an einen Zufall denken will —, daß die Formel $C_3N_3O_3H_3$ nach Hantzsch¹ möglicherweise zu verdoppeln wäre, da der Mittelwert meiner Analysenresultate (5·21% N) gerade die Hälfte des nach der genannten Formel für ein Atom berechneten (10·85% N) ist. Es wäre demnach, wenn man die 5·21% N als einem Atom Stickstoff entsprechend annimmt, $x=6$ zu setzen. Diese Ausführungen beanspruchen natürlich absolut nicht den Grad irgendeiner definitiven Behauptung.

Anschließend daran wurde nun auch die Wirkungsweise der Cyanursäure $C_3N_3O_3H_3$ (Nr. 24) mit Bromlauge untersucht und dabei die Tatsache festgestellt, daß sie, sowohl als feste Substanz, als auch in möglichst wenig Kalilauge gelöst zur Zersetzung gebracht, mit Hypobromit, zum Unterschied von Cyansäure, die bekanntlich gar keinen Stickstoff abgibt, genau ein Atom des Gases abspaltet und außerdem einen in Lauge schwer, in Wasser leicht löslichen, in feinen Nadeln und Stäbchen krystallisierenden, weißen Körper ausfallen läßt. Diese Verhältnisse und ebenso das Verhalten von Cyanamid gegen Bromlauge, näher zu untersuchen, behalte ich mir bis auf weiteres vor. Nebenbei bemerkt scheint das Cyamelid, wenn es ebenfalls zuerst mit Kalilauge und dann mit Hypobromit behandelt wird, auch denselben Körper neben Stickstoff abzuscheiden, der mit Amelin bestimmt nicht identisch ist.

III. Körper, die eventuell als Spaltprodukte von Harnstoffen und Guanidinen auftreten könnten.

In der III. Tabelle sind schließlich solche Verbindungen zusammengefaßt, die entweder in ihrer Konstitution einigermaßen an Harnstoffderivate erinnern — Glycinanhydrid (Nr. 41) — oder die bei der Zersetzung von Guanidinen und Harnstoffen als Spaltungsprodukte auftreten könnten. Die Kenntnis des Verhaltens mancher dieser letzteren gegenüber Bromlauge (wie schon z. B. bei Methylamin, Anilin usw. erwähnt worden ist) leistet öfters für das Verständnis einer nicht nach der Regel verlaufenden Zersetzungsreaktion gute Dienste. Was noch das Glycinanhydrid anbelangt, so ist bei diesem erwähnenswert, daß es ziemlich lebhaft fast seinen ganzen Stickstoff abzugeben imstande ist, während das Glykokoll selbst, wie ich in der I. Mitteilung² und Stuchetz³ noch früher, schon gezeigt haben, mit Bromlauge sehr träge und höchst unvollständig reagiert. Das gleiche wurde von ihm dort auch für Alanin, Leucin, Tyrosin und Glutaminsäure festgestellt. Es ist vielleicht nicht überflüssig bei dieser Gelegenheit an den Fall:

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1905), 38, I, 1016.

² Monatshefte für Chemie, 33 (1912), 770 ff.

³ » » » » 27 (1906), 601 ff.

freies Glycin—Glycinguanidinkarbonat (I. Mitteilung)¹ zu erinnern, wobei nachgewiesen werden konnte, daß die Aminosäure ihren Gesamtstickstoff abgibt, sobald sie mit dem Guanidincarbonat additionell verbunden ist, nicht aber, wenn sie in richtigem molekularem Verhältnis dem Salz bloß mechanisch beigemischt wurde.

Experimentelles.

Zu den Versuchen wurde derselbe Zersetzungsapparat und eine Bromlauge von ganz gleicher Konzentration und in ganz gleicher Menge (immer 50 cm³ pro Versuch), wie früher verwendet. Eventuelle besondere Versuchsbedingungen sind in den Tabellen vermerkt. Die Bezeichnungen »Substanz im Röhrchen« und »Substanz frei« bedeuten hier wieder, daß die gewogene Menge mit einem Wägeröhrchen in die Bromlauge fallen gelassen — dies geschah hauptsächlich dann, wenn die Stickstoffentwicklung sehr stürmisch verlief —, respektive der zu untersuchende Körper in den Zersetzungsraum des Apparats früher eingewogen wurde und dann erst aus dem Reservoir die Lauge zufloß, was bei träge reagierenden Verbindungen das Zweckmäßiger ist. Manchmal bildeten sich dabei Substanzklumpen, die dann die Gasentwicklung sehr verlangsamten. In solchen Fällen wurde nach dem Einwiegen die Substanz in möglichst wenig Wasser aufgeschlemmt, respektive gelöst. Diese ganz geringe Verdünnung hatte auf die Reaktionsfähigkeit der Lauge gar keinen Einfluß, bis auf den einen Fall der Oxaminsäure, bei der unter diesen Bedingungen jede Stickstoffentbindung ausblieb. Einmal — Cyanursäure (Nr. 24) — wurde zu dem besprochenen Zweck und weil sich nach der Zersetzung derselben ein fester, in Lauge schwer löslicher Körper ausgeschieden hatte, der noch unzersetzte Säure eventuell eingeschlossen enthalten konnte, zur Lösung verdünnte Kalilauge verwendet, die aber natürlich die Reaktion weiter gar nicht störte.

Bei dieser Gelegenheit sei über die Wirksamkeit und Haltbarkeit der Bromlauge im allgemeinen eine kurze Bemerkung erlaubt. Wie aus den Tabellen zu ersehen ist, waren manchmal extrem lange Versuchsdauern — bis zu 500^h — anzuwenden erforderlich; trotzdem nahm während dieser Zeit die Reaktionsfähigkeit der Lauge nicht wesentlich ab, wie ich mich wiederholt darnach durch etwas hineingeworfenen Harnstoff überzeugen konnte. Überhaupt kann man Bromlauge wochen-, ja monatelang fast unverändert wirksam vorrätig halten, vorausgesetzt, daß man sie genau nach der Vorschrift von Knop² herstellt, speziell den Bromzusatz zur Natriumhydroxydlösung unter steter, guter Kühlung langsam, eventuell durch Zutropfenlassen aus einer Bürette, vorgenommen hat und sie dann sehr gut verschlossen, kühl aufbewahrt. So ist die Hypobromitlösung haltbar, höchstens daß sich bei allzulangem Stehen kleine Mengen von Bromat krystallisiert ausscheiden, wodurch aber die Wirksamkeit derselben auch noch nicht besonders merklich verändert wird.

Die Praxis der Versuche war allgemein wie früher die, daß stets erst dann die entstandene Gasmenge abgelesen wurde, bis in jedem einzelnen Fall keine Gasentwicklung mehr, auch beim leichten Schütteln des Zersetzungsgefäßes zu bemerken war. Diese Versuchsdauern konnten sehr stark von Substanz zu Substanz variieren, da manche Körper sich ziemlich stürmisch und rasch, andere wieder erst in längerer Zeit und sehr langsam zersetzen. Die angewandten Substanzmengen variierten zwischen den Grenzen 0.07 bis 0.3 g. Die Versuchstemperatur war gewöhnlich die des Arbeitsraumes. Eventuelle Kühlung ist in den Tabellen eigens angegeben.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß trotz peinlicher Einhaltung der Versuchsbedingungen in einzelnen Fällen eine absolut sichere Reproduzierbarkeit der Versuche nicht zu erreichen möglich war.

Was schließlich die Rubrik »Provenienz« in den Tabellen anbelangt, so bedeutet die Notiz »Sammlung«, daß das betreffende

¹ l. c.

² Zeitschr. für anal. Chem., 9, 225.

Tabelle I. Durch Säurereste substituierte Harnstoffe und Guanidine.

Nr.	Substanz, Provenienz, Formel	Gef. N %	Ber. % f. 1 N	Atome N	Dauer	Anmerkungen
1	Dialursäure, Schuchardt. $\begin{array}{c} \text{NH}-\text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{CH.OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}-\text{CO} \end{array}$	7.9 11.8 10.5 12.5 8.3	9.72 9.72 9.72 9.72 9.72	1 1 1 1 1	23 ^h 48 ^h 18 ^h 18 ^h 19 ^h	Substanz frei. Frische Lauge. » » » » » » » » » » » » » » » » im Röhrchen. Frische Lauge. Wasserkühlung
2	Methylalloxan, Schuchardt. $\begin{array}{c} \text{NH}-\text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO} \end{array}$	6.3 5.7 5.4 10.8 5.1	8.97 8.97 8.97 8.97 8.97	1 1 1 1 1	51 ^h 48 ^h 25 ^h 15 ^m 21 1/3 ^h	Substanz im Röhrchen. Frische Lauge » » » » » » » » » » » frei. Frische Lauge » » in Wasser aufgeschlemmt. Wasserkühlung. Frische + gebrauchte Lauge
3	Dimethylalloxan, Schuchardt. $\begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO} \end{array} + 2 \text{H}_2\text{O}$	5.7 6.0	6.79 6.79	1 1	20 ^h 25 ^h	Substanz frei. Frische Lauge » » » » »
4	Amalinsäure, Schuchardt. $\left[\begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{C}(\text{OH})- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO} \end{array} \right]_2$	5.7 5.2 4.5	4.09 4.09 4.09	1 1 1	1 ^h 50 ^h 24 ^h	Substanz im Röhrchen. Frische Lauge » » » » » » frei. Gebrauchte + frische Lauge » im Röhrchen. Um 1/4 mit H ₂ O verdünnte Lauge

5	Hydantoin säureester, Schuchardt. $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	6·9 11·6 10·8	9·48 9·48 9·48	1 1 1	24 ^h 26 ^h 501 ^h / ₂	Substanz im Röhrchen. Frische Lauge » » » » » » » » » » Gebrauchte Lauge
6	Allophanylmethansulfosaures Kalium Andreasch. $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{K} \end{array}$	7·8 12·3 11·8	6·36 6·36 6·36	1 2? 2?	24 ^h 24 ^h 161 ^h / ₂	Substanz im Röhrchen. Gebrauchte Lauge » » » » » Frische Lauge » » » » » . Wasserkühlung
7	Acetylguanidinacetat, Andreasch. $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN} = \text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	13·4 13·4 13·4 15·0	8·69 8·69 8·69 8·69	1? 1? 1? ?	10 ^m 20 ^m 50 ^m 30 ^m	Substanz im Röhrchen. Frische Lauge } Erstes » » » » » Gebrauchte Lauge } Präparat » » » » » Frische Lauge } Zweites » » » » » » » » » } Präparat
8	Acetylguanidinipikrat, Andreasch. $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN} = \text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$	7·2 6·5	4·24 4·24	1? 1	21 ^h / ₂ 23 ^h	Substanz frei. Frische Lauge » » » » » aber nur halb so starke Lauge
9	Butyrylguanidinipikrat, Andreasch. $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{COC}_3\text{H}_7 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN} = \text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$	7·3 4·0 4·3	3·91 3·91 3·91	2? 1 1	24 ^h 28 ^h 18 ^h	Substanz frei. Frische Lauge » » » » » } Nach dem » » » » » } Umkrystallisieren
10	Kreatinin, Schuchardt. $\begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN} = \text{C} \quad \text{N}(\text{CH}_3) \text{---} \text{CH}_2 \end{array}$	14·5 12·1	12·39 12·39	1 1	461 ^h / ₂ 24 ^h	Substanz im Röhrchen. Frische Lauge » » » » » . Wasserkühlung (9—10° C.)

Tabelle II. Sonstige Harnstoff- und Guanidinderivate.

Nr.	Substanz, Provenienz, Formel	Gef. N %	Ber. % f. 1 N	Atome N	Dauer	Anmerkungen
15	Methylthioharnstoff, Schuchardt. $\begin{array}{c} \text{NH}(\text{CH}_3) \\ \diagup \\ \text{CS} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	12.4 11.3 8.9 6.7	15.55 15.55 15.55 15.55	1 1 1? 1/2?	70 ^h 65 1/2 ^h 115 ^h 115 ^h	Subst. im Röhrchen. Frische Lauge wurde nachgefüllt » » frei. Frische Lauge. Lauge wurde nachgefüllt » »
16	Dimethylphenylthioharnstoff, Schuchardt. $\begin{array}{c} \text{NH}(\text{CH}_3) \\ \diagup \\ \text{CS} \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array}$	3.7 12.8	6.19 6.19	1/2? 2	66 ^h 500 ^h	Substanz frei. Frische Lauge. Verharzt » »
17	Saures Diäthylbiguanidsulfat. ¹ $\begin{array}{c} \text{N.C.NH.C.NH}_2.\text{H}_2\text{SO}_4 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NH} \quad \text{NH} \end{array}$	8.8 10.7 8.8	6.15 6.15 6.15	1 1? 1	30 ^h 66 ^h 25 ^h	Substanz im Röhrchen. Frische Lauge » » » Gebrauchte Lauge
18	Benzylbiguanidchlorhydrat. ² $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{NH.C.NH.C.NH}_2.\text{HCl} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NH} \quad \text{NH} \end{array}$	3.6 0	6.15 6.15	1/2? 0	74 ^h 18 ^h	Substanz frei. Frische Lauge » »
19	p-Toluybiguanidchlorhydrat. ² $\begin{array}{c} (\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4).\text{NH.C.NH.C.NH}_2.\text{HCl} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NH} \quad \text{NH} + 1/2 \text{H}_2\text{O} \end{array}$	6.2 4.1	5.92 5.92	1 1	117 ^h 25 ^h	Substanz als Krystalle im Röhrchen. Frische Lauge. Verharzt » frei, fein gepulvert. Gebrauchte »

20	<i>o</i> -Phenylbiguanid. ³ $\begin{array}{c} \text{NH} \quad \text{NH} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{C} = \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{C} = \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} + \text{H}_2\text{O} \end{array}$	4·5 13·8	8·00 8·00	1/2? 1 1/2?	19 ^h 20 ^h	Substanz frei. Frische Lauge » »
21	Oxamid. Sammlung. $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$	12·8 17·9 15·4	15·91 15·91 15·91	1 1 1	48 ^h 30 ^m 30 ^m	Substanz im Röhrchen. Frische Lauge » frei, in Wasser aufgeschlemmt. Frische Lauge »
22	Oxaminsäure. Sammlung. $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$	6·4 5·6	15·73 15·73	1/2? 1/2?	23 ^h 45 ^m	Substanz frei. Frische Lauge »
23	Cyamelid, Schuchardt. $(\text{CNOH})_x$	4·8 5·3 4·5 6·1 4·8 5·7	32·55 32·55 32·55 32·55 32·55 32·55	? ? ? ? ? ?	120 ^h 24 ^h 24 ^h 90 ^h 46 1/2 ^h 46 1/2 ^h	Substanz im Röhrchen. Frische Lauge » frei. Frische Lauge » » » » »
24	Cyanursäure. Sammlung. $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \quad \text{NH} + 2 \text{H}_2\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$	8·0 9·3 8·5	8·48 8·48 8·48	1 1 1	20 ^m 3 ^h 10 ^m	Substanz frei. Frische Lauge. Wasserkühlung (9—10° C.) » » in wenig KOH gelöst. Frische Lauge

¹ Emich, Monatshefte für Chemie, XII (1891), 17 ff.

² Beutel, Dissertation, Gießen 1899.

³ Selbst hergestellt nach Ziegelbauer, Monatshefte für Chemie, XVII (1896), 648.

Darnach selbst hergestellt.

Tabelle III. Körper, die eventuell als Spaltprodukte von Harnstoffen und Guanidinen auftreten könnten.

Nr.	Substanz, Provenienz, Formel	Gef. N %	Ber. % f. 1 N	Atome N	Dauer	Anmerkungen
39	Methylaminchlorhydrat, Andreasch. $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	11.4 12.6	20.74 20.74	$1\frac{1}{2}$ $1\frac{1}{2}?$	24 ^h 23 ^h	Substanz im Röhrchen. Frische Lauge. Wasserkühlung (9—10° C.) Substanz im Röhrchen. Frische+gebrauchte Lauge. Wasserkühlung (9—10° C.). Lauge wurde noch nachgefüllt
40	Äthylaminchlorhydrat, Kahlbaum. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	4.2 5.6	17.17 17.17	? ?	23 ^h 25 ^h	Substanz im Röhrchen. Frische Lauge » » » Gebrauchte Lauge
41	Glyzinanhydrid, Andreasch. $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \diagup \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$	18.8 21.4	12.28 12.28	1? 2?	23 ^h 48 ^h	Substanz frei. Frische Lauge » » » + gebrauchte Lauge. Wasserkühlung (9—10° C.)

Keinen Stickstoff geben ab:

- Zu Tabelle I gehörige Substanzen.
11. Methylallopophanymethansulfosaures Kalium (Andreasch). 27. *as*-Diphenylharnstoff, verkohlt (Schuchardt). 36. *p*-Anisidinthioharnstoff (Andreasch).
 12. Caraminthioglykolsäure (Andreasch). 28. Methyläthylidiphenylharnstoff (Schuchardt). 37. Dianisidinthioharnstoff (Andreasch).
 13. Thiohydantoin (Andreasch). 29. *s*-Diäthylidiphenylharnstoff (Kahlbaum). 38. Diphenylcarbazon (Kahlbaum).
 14. Methylcarbaminsäureäther (Schuchardt). 30. *s*-Diäthylthioharnstoff (Schuchardt). 42. Anilinnitrat (Sammlung).
 Zu Tabelle II gehörige Substanzen. 31. Triäthylthioharnstoff (Schuchardt). 43. Urotropin (Sammlung).
 25. *s*-Dimethyldiphenylharnstoff (Schuchardt). 32. *s*-Diisohexylthioharnstoff (Andreasch). 44. Taurin (Andreasch).
 26. *s*-Diphenylharnstoff (Schuchardt). 33. *o*-Phenylthioharnstoff (selbst dargestellt).¹ 45. α -Naphthylsenfö (Andreasch).
 34. *o*-Oxyphenylthioharnstoff (selbst dargestellt).² 46. β -Naphthylsenfö (Andreasch).
 35. *o*-Anisidinthioharnstoff (Andreasch). 47. Rhodankalium (Sammlung).

¹ Lellmann, Ann. d. Chem., 221, 9.² Berthel, Monatsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin, 1878, II, 2264.

Präp
und
Hof
mir
liche
ihm
Eber
dank
in s
arbei

Präparat der Sammlung des hiesigen Instituts entnommen wurde und der so oft vorkommende Name »Andreasch«, daß Herr Hofrat Prof. R. Andreasch die große Liebenswürdigkeit hatte, mir die einzelnen Verbindungen, die zumeist seinen wissenschaftlichen Arbeiten entstammen, freundlichst zu überlassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte. Ebenso möchte ich auch Herrn Prof. Dr. F. Emich vielmals dafür danken, daß mir durch seine Güte die Möglichkeit geboten wurde, in seinem Laboratorium als Gast vorstehende Abhandlung ausarbeiten zu können.

Die Frage nach der Abhängigkeit des Dampfdrucks, insbesondere flüssiger Stoffe, von der Temperatur hat viele Forscher zur Aufstellung von Formeln veranlaßt, die teils rein empirisch, teils unter gewissen theoretischen Voraussetzungen gefunden wurden, und den Verlauf der Dampfdruckkurve über ein kleineres oder größeres Temperaturgebiet mehr oder minder genau wiedergeben. Von den erwähnten Formeln gilt als bekannteste die von van der Waals¹ angegebene:

$$\log \frac{p}{p_c} = f \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right) \quad (1)$$

- p_c ... kritischer Druck,
- T_c ... kritische Temperatur in abs. Zählung,
- p ... Dampfdruck,
- T ... zugehörige Temperatur in abs. Zählung,
- f ... sogenannte Dampfdruckkonstante.

Sie läßt sich leicht auf die allgemeine Form

$$\log p = A - \frac{B}{T} \quad (2)$$

(A, B = Konstante) bringen und gibt so in allererster Annäherung den Verlauf der Dampfdruckkurven gut wieder. Nach dem Gesetz der korrespondierenden Zustände sollte der Dampfdruckfaktor, wie wir f besser bezeichnen wollen, einen von der Natur des Stoffes unabhängigen Wert besitzen, was zu dem Namen »Dampfdruckkonstante« geführt hat. f ist jedoch nicht allein eine Funktion des Molekulargewichts, worüber Herz² berichtet, sondern auch im geringen Maß mit der Temperatur veränderlich.

So fand Happel³ an einigen Stoffen eine Abnahme von f mit steigender Temperatur; er untersuchte jedoch nicht den ganzen

1. Lellmann, Ann. d. Chem., 221, 9.
2. Herz, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 48, 789, II, 1915.
3. Happel, Ann. d. Phys. [4] 73, 340 (1904).

¹ Koninklijk I, p. 158, Leipzig 1898.
² Z. f. Elektrochem., 25, 408 (1914).
³ Ann. d. Phys. [4] 73, 340 (1904).

Zur Kenntnis der Dampfdruckkurven

Von

Fritz Schuster

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Mai 1926)

Die Frage nach der Abhängigkeit des Dampfdrucks, insbesondere flüssiger Stoffe, von der Temperatur hat viele Forscher zur Aufstellung von Formeln veranlaßt, die teils rein empirisch, teils unter gewissen theoretischen Voraussetzungen gefunden wurden und den Verlauf der Dampfdruckkurve über ein kleineres oder größeres Temperaturgebiet mehr oder minder genau wiedergeben.

Von den ersterwähnten Formeln gilt als bekannteste die von van der Waals¹ angegebene:

$$\log \frac{p_x}{p} = f \cdot \left(\frac{T_x}{T} - 1 \right) \quad (1)$$

p_x kritischer Druck,

T_x kritische Temperatur in abs. Zählung,

p Dampfdruck,

T zugehörige Temperatur in abs. Zählung,

f sogenannte »Dampfdruckkonstante«.

Sie läßt sich leicht auf die allgemeine Form

$$\log p = A - \frac{B}{T} \quad (1a)$$

($A, B = \text{Konstante}$) bringen und gibt so in allererster Annäherung den Verlauf der Dampfdruckkurven gut wieder. Nach dem Gesetz der korrespondierenden Zustände sollte der Dampfdruckfaktor, wie wir f besser bezeichnen wollen, einen von der Natur des Stoffes unabhängigen Wert besitzen, was zu dem Namen »Dampfdruckkonstante« geführt hat. f ist jedoch nicht allein eine Funktion des Molekulargewichts, worüber Herz² berichtet, sondern auch in geringem Maß mit der Temperatur veränderlich.

So fand Happel³ an einigen Stoffen eine Abnahme von f mit steigender Temperatur; er untersuchte jedoch nicht den ganzen

¹ Kontinuität I, p. 158. Leipzig 1899.

² Z. f. Elektrochem. 25, 408 (1919).

³ Ann. d. Phys. [4] 13, 340 (1904).

Flüssigkeitsbereich, sondern bloß relativ enge Temperaturintervalle. Er wies auch darauf hin, daß der Dampfdruckfaktor als universelle Funktion der reduzierten Temperatur aufzufassen sei, ohne den Gesetzmäßigkeiten weitere Beachtung zu schenken.

Bald danach studierte Jüptner¹ an mehreren Medien den Verlauf von f und konstatierte allgemein eine allmähliche, angenähert lineare Abnahme der f -Werte bis zu einem Minimum und nach diesem ein Ansteigen bis zu dem Wert ∞ für den kritischen Punkt, für welchen der Dampfdruckfaktor durch die unbestimmte

Form $\frac{0}{0}$ gegeben ist. Auf Grund dieser Feststellungen gab er ziemlich komplizierte Gleichungen für die Funktionen $f = \varphi(T)$ und $\log p = \psi(T)$ an, die sich nicht eingebürgert haben.

Die Angaben Jüptner's fand Schames² nicht bestätigt, gab aber aus dem Verhalten einiger weniger Stoffe eine andere Regelmäßigkeit an, wonach die f -Werte zuerst abnehmen, bei der reduzierten Temperatur $\vartheta = 0.80$ ihr Minimum erreichen, um im kritischen Punkt einen endlichen, mit dem Dampfdruckfaktor des Erstarrungspunktes identischen Wert anzunehmen. Da dem Erstarrungspunkt vieler Substanzen ungefähr $\vartheta = 0.40$ entspricht, folgt aus den Beobachtungen von Schames, daß die f -Werte nach dem Minimum rascher ansteigen, als sie vor ihm abnehmen.

Später griff Cederberg³ das Problem neuerdings auf. Er zog den Einfluß der den Dampfdruckfaktor bestimmenden Größen in den Kreis seiner Betrachtungen und wies darauf hin, daß in der Nähe des kritischen Punktes Fehler des kritischen Drucks stärker zur Auswirkung kommen als in einiger Entfernung davon. Durch relativ geringe Änderungen des kritischen Drucks ist man in der Lage, die f -Kurven bezüglich einer zur Temperaturachse senkrechten, durch den Minimumpunkt verlaufenden Geraden symmetrisch zu gestalten. Auf Grund dieser Beobachtung nahm Cederberg an, daß unsymmetrischer Verlauf in allen Fällen durch Fehler von p_* bedingt wäre. Diese Behauptung wird jedoch durch die Häufigkeit der Abweichungen von der Symmetrie unwahrscheinlich.

Aus den erwähnten Beobachtungen von Schames folgen u. a. die Angaben Venator's,⁴ daß die Unterschiede zwischen den gleichen reduzierten Temperaturen entsprechenden f -Werten zweier Stoffe einen von ϑ unabhängigen Wert besitzen.

Wenngleich man im großen und ganzen die allgemeine Gestalt der f -Kurven kannte, unterschied Herz (loc. cit.) gewissermaßen drei Arten des Verlaufs, wonach f fallen, steigen oder unregelmäßig sein sollte.

¹ Z. f. phys. Chemie 55, 738 (1906). — 60, 101 (1907). — 63, 355 (1908).

² Verh. d. d. phys. Ges. 15, 1017 (1913).

³ Phys. Zeitschrift 15, 697 (1914).

⁴ Chem. Ztg. 42, 194 (1918).

Auch der Versuch Carbonelli's,¹ den Dampfdruckfaktor durch die Funktion

$$f = \log \frac{h T_z}{T}$$

(h = Stoffkonstante) wiederzugeben, trägt den bisherigen Beobachtungen nicht Rechnung. Seine Formel paßt sich dem abfallenden Teil der f -Kurven recht gut an, versagt aber oberhalb der Minimumtemperatur.

Die Dampfdruckgleichung von van der Waals ist eine empirische Gleichung. Der Dampfdruckfaktor f kann in seiner

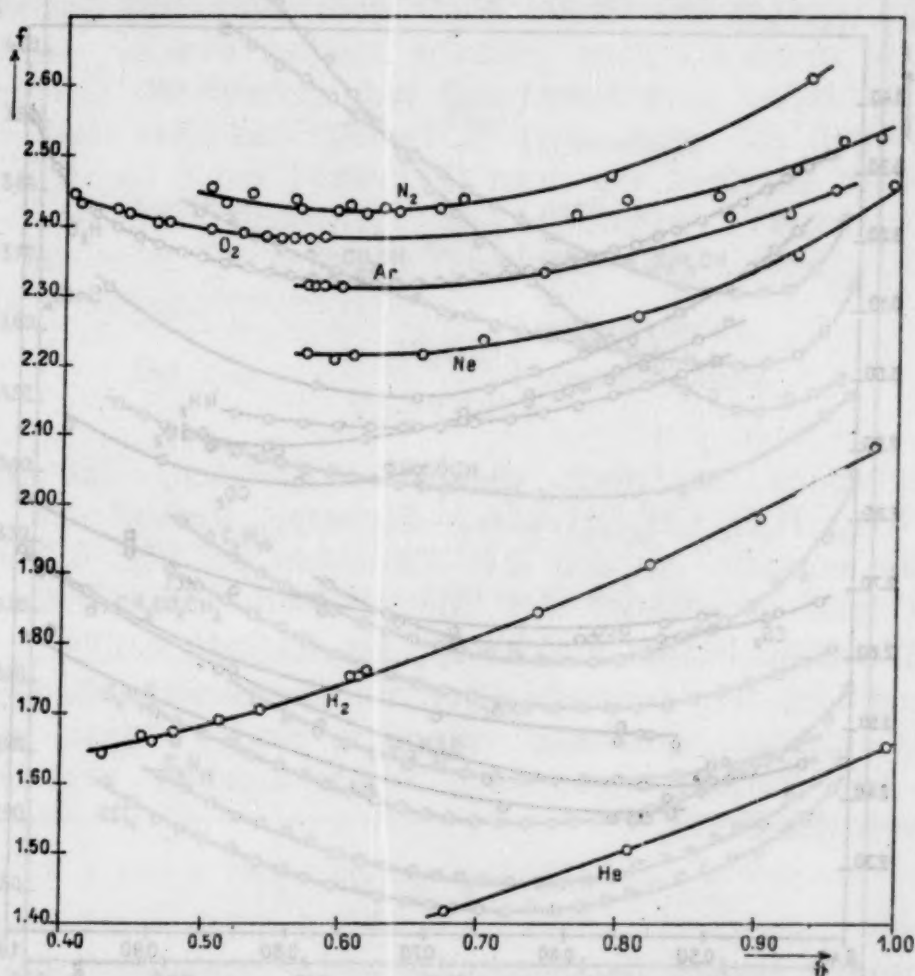


Fig. 1.

Abhängigkeit von der Temperatur nur empirisch erschlossen werden. Um ein richtiges und allgemein gültiges Bild zu erhalten, muß man den Verlauf von f an möglichst vielen verschiedenartigen Substanzen — Elementen, anorganischen und organischen (normalen und assoziierten) Verbindungen — über das gesamte Flüssigkeitsgebiet verfolgen. Manche »Gesetzmäßigkeit« früherer Arbeiten wurde auf Grund weniger Beispiele oder aus unrichtigen Daten angegeben. Cederberg hatte bereits darauf hingewiesen, daß Fehler des kritischen Drucks die Gestalt der f -Kurve beeinflussen; in gleicher Weise kann ein Fehler der kritischen Temperatur eine Änderung des Verlaufs der f -Werte hervorrufen. Es tritt eine Verschiebung des Minimums und eine Erhöhung oder Erniedrigung

¹ Gazz. chim. ital. 49 [I], 151 (1919).

der absoluten Werte ein, je nachdem T_x zu klein oder zu groß ist. Der Dampfdruckfaktor wird bestimmt durch

$$f = \frac{(\log p_x - \log p) \cdot T}{T_x - T}.$$

Ist T_x zu groß, dann wird einzig und allein der Nenner vergrößert und dadurch f im ganzen Intervall verkleinert und umgekehrt. Unrichtige Dampfdrücke bedingen einen mehr oder minder unregelmäßigen Verlauf. Alle diese Einflüsse kommen um so stärker

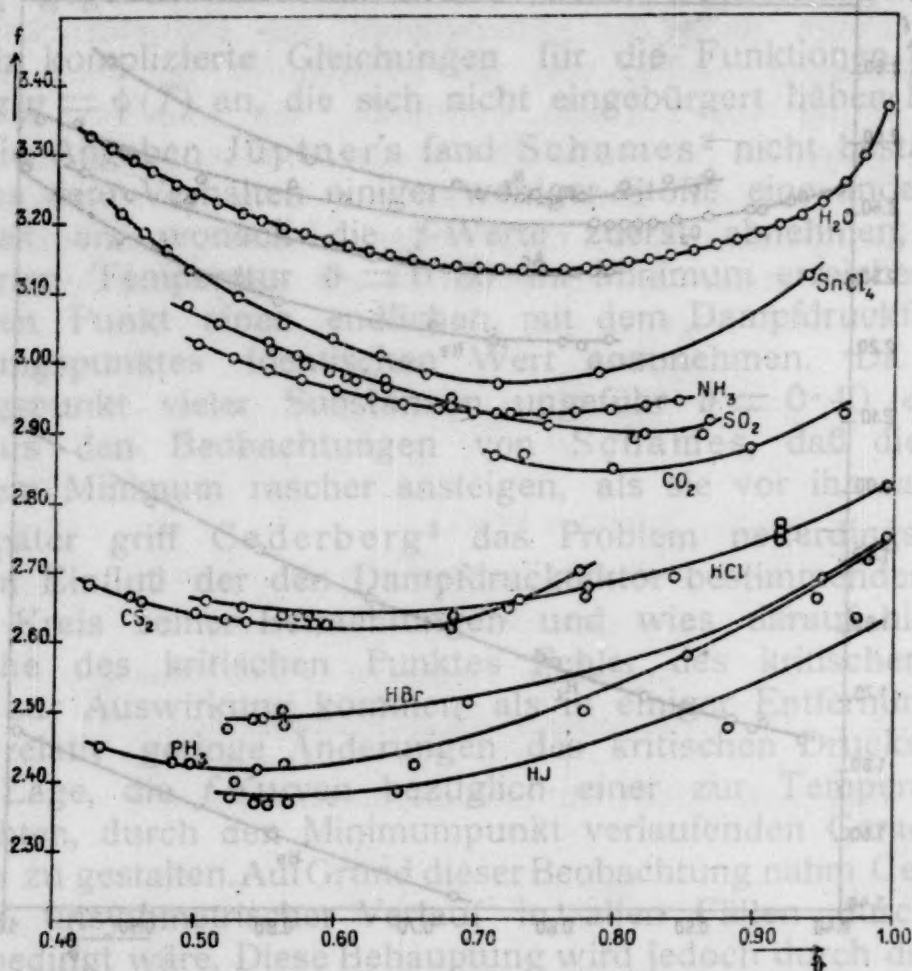


Fig. 2.

zur Wirkung, je näher dem kritischen Punkt wir sind, weil die Abweichungen mit Verkleinerung der Differenzen $\log p_x - \log p$, respektive $T_x - T$ perzentuell zunehmen. In der Umgebung des Minimums können auch geringere Abweichungen der Dampfdrücke Unregelmäßigkeiten hervorrufen. Solche Unregelmäßigkeiten sind kein Charakteristikum der f -Kurven.

Aus den in der 5. Auflage der Landolt-Börnstein'schen Tabellen zusammengestellten Daten habe ich die f -Kurven für Flüssigkeiten aller Kategorien berechnet und die Ergebnisse in Form von Diagrammen festgehalten. Fig. 1 bringt die f -Werte in ihrer Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur für einige Elemente, Fig. 2 die einer Reihe anorganischer und Fig. 3 die

einer Anzahl organischer Verbindungen. Sämtliche Kurven zeigen den gleichen Typus. Mit steigender Temperatur nehmen die f -Werte zuerst ab, gehen durch ein Minimum, um dann wieder bis zu einem der kritischen Temperatur entsprechenden, endlichen Wert anzusteigen. In der überwiegenden Zahl der Fälle steigen die Kurven nach dem Minimum rascher an, als sie vor diesem abgefallen sind; der symmetrische Verlauf ist ein Spezialfall. Die Lage des Minimums ist nicht bei allen Substanzen gleich, sondern

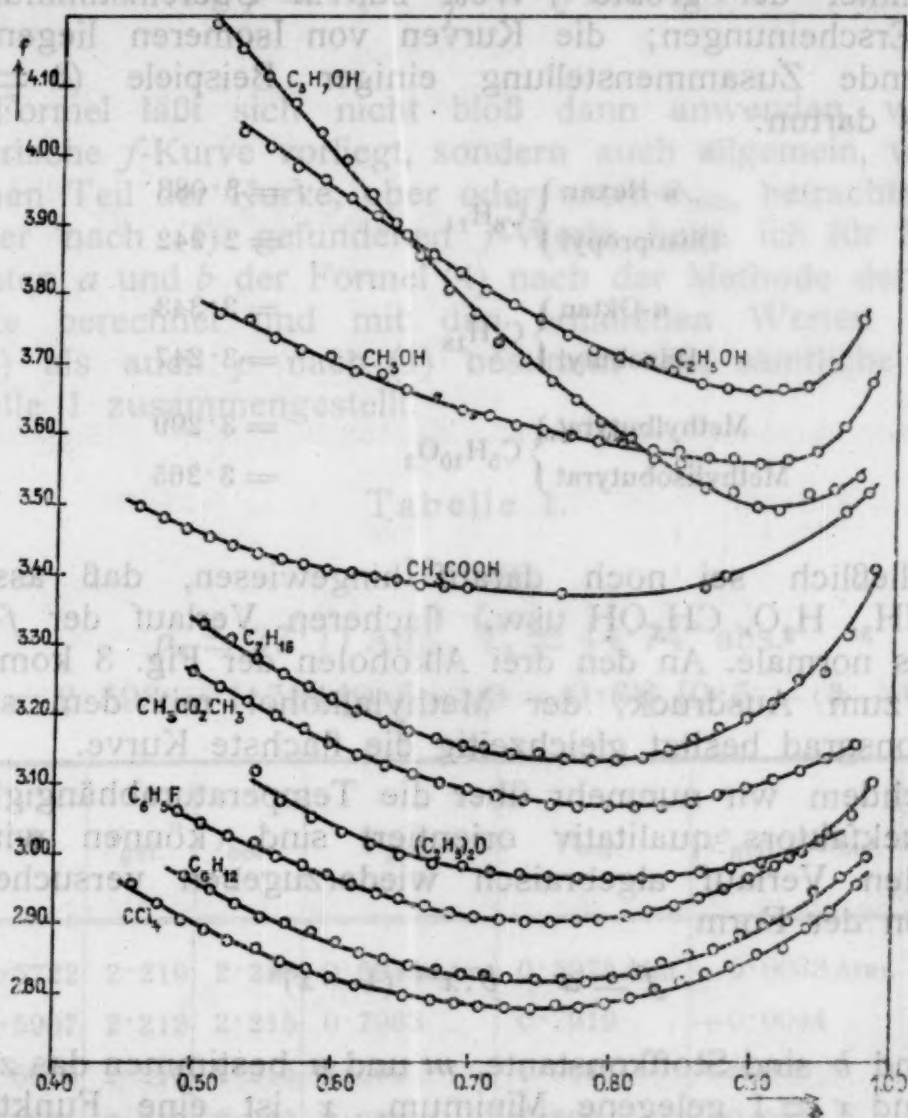


Fig. 3.

hängt einigermaßen vom Molekulargewicht und somit von den kritischen Daten (insbesondere T_c) ab, so zwar, daß ein kleines Molekulargewicht mit einer niedrigeren reduzierten Minimumtemperatur im allgemeinen parallel geht. Die Elemente Wasserstoff und Helium, die sich in mancher Beziehung durch ihr besonderes Verhalten auszeichnen, dürften das Minimum erst an der unterkühlten Flüssigkeit aufweisen. Von den organischen Medien habe ich aus Verbindungsgruppen der Übersichtlichkeit halber je ein Beispiel gebracht. Es passen sich die übrigen dazugehörigen Stoffe diesem an. Die verschiedenen Kohlenwasserstoffe aliphatischer und aromatischer Natur entsprechen vollkommen dem

n-Heptan, beziehungsweise Zyklohexan. Auch alle von Young und Thomas¹ untersuchten Ester zeigen ein dem Methylazetat analoges Verhalten. Die von Berthoud² untersuchten Amine stimmen im großen und ganzen mit den übrigen organischen Verbindungen überein, jedoch sind die Messungen zu ungenau, um als Grundlage für eingehende Studien dienen zu können.

Interessant ist der Einfluß von Isomerien auf die Größe des Dampfdruckfaktors. Substanzen mit normaler, unverzweigter Kette kommt immer der größte *f*-Wert zu, in Übereinstimmung mit anderen Erscheinungen; die Kurven von Isomeren liegen tiefer. Die folgende Zusammenstellung einiger Beispiele ($\vartheta = 0.60$) möge dies dartun:

<i>n</i> -Hexan	} C_6H_{14}	$f = 3.083$
Diisopropyl		$= 2.942$
<i>n</i> -Oktan	} C_8H_{18}	$= 3.343$
Diisobutyl		$= 3.247$
Methylbutyrat	} $C_5H_{10}O_2$	$= 3.299$
Methylisobutyrat		$= 3.265$

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß assoziierte Stoffe (NH_3 , H_2O , CH_3OH usw.) flacheren Verlauf der *f*-Kurven zeigen als normale. An den drei Alkoholen der Fig. 3 kommt dies deutlich zum Ausdruck; der Methylalkohol mit dem stärksten Assoziationsgrad besitzt gleichzeitig die flachste Kurve.

Nachdem wir nunmehr über die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckfaktors qualitativ orientiert sind, können wir daran gehen, den Verlauf algebraisch wiederzugeben versuchen. Wir gehen von der Form

$$f = a - b \cdot x^m \cdot (1-x)^n \quad (2)$$

aus. *a* und *b* sind Stoffkonstante, *m* und *n* bestimmen das zwischen $x=0$ und $x=1$ gelegene Minimum, *x* ist eine Funktion der reduzierten Temperatur ϑ . Im einfachsten Fall sind *m* und *n* gleich 1 und wir erhalten die Beziehung

$$f = a - b \cdot x \cdot (1-x). \quad (3)$$

Führen wir die reduzierte Temperatur ein, so muß die Bedingung $\vartheta = \vartheta_{\min}$ für $x = 0.5$ erfüllt sein; wir setzen nun

$$x = 0.5 + (\vartheta - \vartheta_{\min})$$

¹ J. Chem. Soc. 63, 1191 (1893).

² J. Chim. Phys. 15, 3 (1917).

und erhalten nach Einsetzen in (3)

f = a - b.[0.5 + (ϑ - ϑ_min)] [0.5 - (ϑ - ϑ_min)], (4)

welche Funktion der Symmetriehypothese Cederberg's gerecht wird. (4) liefert durch Verknüpfung mit (1) die allgemeine Form

log p = A - B/T - CT + DT^2. (I)

Diese Formel lässt sich nicht bloß dann anwenden, wenn eine symmetrische f-Kurve vorliegt, sondern auch allgemein, wenn man nur einen Teil der Kurve, ober oder unter ϑ_min, betrachtet. — Mit Hilfe der nach (1) gefundenen f-Werte habe ich für Neon die Konstanten a und b der Formel (4) nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet und mit den erhaltenen Werten sowohl f nach (4) als auch p nach (1) bestimmt und sämtliche Resultate in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Neon:

p_z = 27.11 Atm., T_z = 44.74° abs.

f_ber. = 2.598 - 1.534 [0.5 + (ϑ - 0.6)].[0.5 - (ϑ - 0.6)].

T	ϑ	f_gef.	f_ber.	p_gef.	p_ber.	p_gef. - p_ber.	100 (p_g. - p_b.) p_g.
25.60	0.5722	2.219	2.216	0.5942 Atm.	0.5975 Atm.	-0.0033 Atm.	-0.56%
26.43	0.5907	2.212	2.215	0.7963	0.7919	+0.0044	+0.55
27.17	0.6073	2.216	2.215	1.000	1.002	-0.002	-0.20
29.40	0.6571	2.218	2.220	1.888	1.883	+0.005	+0.26
31.32	0.7000	2.238	2.230	2.98	3.00	-0.02	-0.67
36.27	0.8107	2.277	2.283	7.970	7.943	+0.027	+0.34
41.38	0.9249	2.363	2.376	17.428	17.386	+0.042	+0.24
44.43	0.9931	2.462	2.452	26.049	26.063	-0.014	-0.05

Häufiger finden wir nach ϑ_min ein stärkeres Ansteigen der f-Werte und Formel (2) trägt dem in folgender Form in einfachster Weise Rechnung:

f = a - b.x^2.(1 - x). (5)

Eine derartige Funktion hat für $x = \frac{1}{3}$ einen Wendepunkt, den wir in den absoluten Nullpunkt verlegen wollen, um den Verlauf der f -Werte auch an der unterkühlten Flüssigkeit in theoretisch weitest möglichem Ausmaß mit einzuschließen; dann ist also $\vartheta = 0$ für $x = \frac{1}{3}$. Ferner muß die Bedingung $\vartheta = \vartheta_{\min}$ für $x = \frac{2}{3}$ (x_{\min} !) erfüllt sein, was

$$x = \frac{\vartheta + \vartheta_{\min}}{3 \vartheta_{\min}}$$

und mit (5)

$$f = a - \frac{b}{27 \vartheta_{\min}^3} \cdot (\vartheta + \vartheta_{\min})^2 (2 \vartheta_{\min} - \vartheta)$$

ergibt. Es zeigt sich nun, daß der Faktor $\frac{b}{27 \vartheta_{\min}^3}$ für viele Stoffe (Gesetz der korrespondierenden Zustände!) den gleichen Wert annimmt, und zwar findet man $\frac{b}{27 \vartheta_{\min}^3} = 1$, woraus

$$f = a - (\vartheta + \vartheta_{\min})^2 (2 \vartheta_{\min} - \vartheta) \quad (6)$$

folgt. Diese Gleichung liefert mit (1) die allgemeine Form:

$$\log p = A - \frac{B}{T} - CT - DT^2 + ET^3. \quad (II)$$

In Tabelle 2 bringe ich für einige Stoffe die Werte

$$a = f + (\vartheta + \vartheta_{\min})^2 \cdot (2 \vartheta_{\min} - \vartheta),$$

die nach obigem von der Temperatur unabhängig sind. — Die Konstanz der a -Werte hängt sehr von der Genauigkeit der reduzierten Minimumtemperatur ab. Wird diese zu hoch genommen, dann zeigt a ein Antseigen mit steigender Temperatur, im gegenteiligen Fall einen abnehmenden Gang mit steigender Temperatur.

Die in Tabelle 3 vereinigten Daten des Methylazetats, die den gesamten Messungsbereich bis zur kritischen Temperatur umfassen, geben ein Bild von der Brauchbarkeit der Formel (6). Die Dampfdruckwerte sind mit den berechneten f -Werten nach (1) bestimmt worden.

Von den eingangs erwähnten, auf theoretischer Basis abgeleiteten Formeln haben sich die Gleichung von Dupré-Rankine¹

¹ Vgl. Juliusburger, Ann. d. Phys. [4] 3, 618 (1900).

Tabelle 2.

$$a = f + (\vartheta + \vartheta_{\min})^2 (2 \vartheta_{\min} - \vartheta).$$

t	C_7H_{16} $\vartheta_{\min} = 0.815$	C_6H_{12} $\vartheta_{\min} = 0.770$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ $\vartheta_{\min} = 0.785$	CCl_4 $\vartheta_{\min} = 0.750$	t	NH_3 $\vartheta_{\min} = 0.725$
0° C.	5.289	4.637	4.900	4.461	-70° C.	4.453
10	5.288	4.635	4.896	4.461	-60	4.452
20	5.282	4.630	4.894	4.462	-50	4.452
30	5.280	4.638	4.893	4.462	-40	4.452
40	5.282	4.635	4.894	4.461	-30	4.452
50	5.284	4.636	4.896	4.460	-20	4.452
60	5.282	4.634	4.898	4.463	-10	4.452
70	5.282	4.633	4.899	4.460	0	4.452
80	5.282	4.636	4.901	—	+10	4.451
90	5.281	4.637	4.901	4.464		
100	5.282	4.639	4.901	4.465		

von der allgemeinen Form

$$\log p = A - \frac{B}{T} - C \log T \quad (7)$$

und die bekannte Formel von Nernst²

$$\log p = A - \frac{B}{T} + C \log T - D T \quad (8)$$

eingebürgert.

Sowohl diese beiden letzten Formeln (7) und (8) als auch die rein empirischen Gleichungen (I) und (II) stellen grundsätzlich Erweiterungen der Dampfdruckformel von van der Waals dar. Die Grundform der Dampfdruckkurve ist durch (1a) gegeben, während die übrigen Glieder sämtlicher Gleichungen die Abweichungen von dieser Grundform auszugleichen versuchen. — Es soll gezeigt werden, daß (I) und (II) sich einfach aus (7) und (8) ableiten lassen. Entwickelt man den Logarithmus von ϑ in bekannter Weise nach Potenzen von $(\vartheta - 1)$, was im Intervall $\vartheta = 0$ bis $\vartheta = 1$ gestattet erscheint, und bringt die als Konstanten zu betrachtenden Potenzen der kritischen Temperatur in die Koeffizienten, so wird allgemein

$$\log T = AT - BT^2 + CT^3 - \dots \quad (9)$$

¹ Göttinger Nachrichten 1906, Heft 1.

Tabelle 3.

$$p_x = 35180 \text{ mm Hg}, \quad T_x = 506.8^\circ \text{ abs.}$$

$$a = f_{\text{gef.}} + (\vartheta + 0.8)^2 (1.6 - \vartheta).$$

$$f_{\text{ber.}} = 5.116 - (\vartheta + 0.8)^2 (1.6 - \vartheta).$$

t	ϑ	$f_{\text{gef.}}$	a	$f_{\text{ber.}}$	$p_{\text{gef.}}$ mm Hg	$p_{\text{ber.}}$ mm Hg	$p_{\text{g.}} - p_{\text{b.}}$ mm Hg	$\frac{100}{p_{\text{g.}}} (p_{\text{g.}} - p_{\text{b.}})$
— 20°C.	0.4994	3.259	5.118	3.258	19.05	19.08	— 0.03	— 0.16%
— 10	0.5191	3.239	5.120	3.235	35.15	35.47	— 0.32	— 0.91
0	0.5389	3.217	5.120	3.214	62.10	62.51	— 0.41	— 0.66
+ 10	0.5586	3.196	5.119	3.194	104.85	105.31	— 0.46	— 0.44
20	0.5783	3.177	5.118	3.175	169.8	170.4	— 0.6	— 0.35
30	0.5981	3.157	5.116	3.157	265.8	265.9	— 0.1	— 0.04
40	0.6178	3.142	5.116	3.142	400.4	400.4	± 0.0	± 0.00
50	0.6375	3.125	5.114	3.127	588.2	586.7	+ 1.5	+ 0.26
60	0.6573	3.113	5.115	3.114	837.5	836.5	+ 1.0	+ 0.12
70	0.6770	3.100	5.114	3.102	1167	1165	+ 2	+ 0.17
80	0.6967	3.090	5.114	3.093	1589	1585	+ 4	+ 0.25
90	0.7165	3.083	5.115	3.084	2120	2117	+ 3	+ 0.14
100	0.7362	3.076	5.115	3.077	2779	2778	+ 1	+ 0.04
110	0.7559	3.072	5.115	3.073	3584	3581	+ 3	+ 0.08
120	0.7756	3.069	5.116	3.069	4556	4556	± 0	± 0.00
130	0.7954	3.068	5.116	3.068	5714	5715	— 1	— 0.02
140	0.8151	3.069	5.116	3.069	7083	7082	+ 1	+ 0.01
150	0.8348	3.069	5.114	3.071	8694	8685	+ 9	+ 0.10
160	0.8546	3.073	5.113	3.075	10555	10544	+ 11	+ 0.10
170	0.8743	3.083	5.117	3.082	12680	12683	— 3	— 0.02
180	0.8940	3.095	5.120	3.090	15120	15138	— 18	— 0.12
190	0.9138	3.105	5.120	3.101	17920	17934	— 14	— 0.08
200	0.9335	3.114	5.117	3.113	21110	21113	— 3	— 0.01
210	0.9532	3.135	5.123	3.128	24690	24709	— 19	— 0.08
220	0.9730	3.153	5.124	3.145	28755	28769	— 14	— 0.05
230	0.9927	3.128	5.080	3.164	33365	33345	+ 20	+ 0.06

Die ersten zwei Glieder dieser Reihe geben mit (7) die Formel (I) und analog die ersten drei mit (8) die Formel (II).

Bricht man die Reihe nach dem ersten Glied ab, so erhält man aus (7) und (8) eine Formel

$$\log p = A - \frac{B}{T} - C T,$$

die auf anderem Wege von Plank¹ und Cath² gefunden wurde und sich gut bewährt hat.

¹ Z. f. techn. Physik 3, 1 (1922).

² Leiden Comm. Nr. 152 d.

Wien, im Mai 1926.

I. Karbodiämi und Diazomethan.

Bekanntlich hat H. v. Pechmann auf seinen Schülern in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, dass das Diazomethan ähnlich wie Diazessigsäure sich an verschiedenartige ungesättigte Verbindungen addieren kann und dabei heterozyklische Ringe bildet. Solche Additionsreaktionen gelangen ihm bei Anisolen,¹ Estern ungesättigter Karbonsäuren,² Phenylisocyanid,³ Chlone,⁴ Nitrobenzol⁵ und Substitutionsprodukten desselben.⁶

Die interessanten Reaktionen, welche durch diese Arbeiten bekannt geworden sind, reizen dazu, solche Additionsversuche auch auf andere ungesättigte Verbindungen auszuweiten. Die ersten Ergebnisse erzielte ich mit Karbodiämi, $C_2H_2 - N \equiv C \equiv N - C_2H_2$, wovon im folgenden berichtet werden soll. Gleichzeitig sollen bezüglich der Darstellung dieser interessanten Substanz einige nicht unwesentliche praktische Erfahrungen mitgeteilt werden.

Versuche über das Verhalten von Schwefelkohlenstoff gegen Diazomethan sind im Gange und soll hierüber sowie über Ergebnisse der Studiums der Addition von Diazomethan an Chlone in einer weiteren Mitteilung demnächst berichtet werden.

Vereinigt man eine ätherische Lösung von Karbodiämi mit Diazomethan, so findet zunächst keine äußerlich merkbare Umsetzung statt. Bei mehrstündigem Stehen tritt aber unter Voraussetzung der richtigen Konzentration der Lösung eine Abscheidung schöner Kristalle ein. Das Reaktionsprodukt entspricht der Formel $C_4H_4N_4$. Grund des durch v. Pechmann für die Kondensation zwischen Phenylisocyanid und Diazomethan aufgefundenen Reaktionsmechanismus.

¹ Ber. 37, 2936.

² Ber. 32, 3564, 3567.

³ Ber. 34, 400, 39, 2586.

⁴ Ber. 32, 2502.

⁵ Ber. 30, 2461, 2471.

⁶ Ber. 37, 293, 296, 337.

eine
dem
bind
Solc
unge
und

beka
neue
bind
Karb
richt
diese
Erfal

Diaz
des
weite

Diazo
statt.
richti
Krys
Auf
zwise
verla

Über Kondensationen ungesättigter Verbindungen mit Diazomethan.

Von

Rautgundis Rotter

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1926)

I. Karbodianil und Diazomethan.

Bekanntlich hat H. v. Pechmann mit seinen Schülern in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, daß das Diazomethan ähnlich dem Diazoessigester sich an verschiedenartige ungesättigte Verbindungen addieren kann und dabei heterozyklische Ringe liefert. Solche Additionsreaktionen gelangen ihm bei Azetylen,¹ Estern ungesättigter Karbonsäuren,² Phenylsenfölen,³ Chinonen,⁴ Nitrosobenzol⁵ und Substitutionsprodukten desselben.⁶

Die interessanten Reaktionen, welche durch diese Arbeiten bekannt geworden sind, reizten dazu, solche Additionsversuche neuerdings aufzunehmen und auf andersartige ungesättigte Verbindungen auszudehnen. Die ersten Ergebnisse erzielte ich mit Karbodianil, $C_6H_5-N=C=N-C_6H_5$, wovon im folgenden berichtet werden soll. Gleichzeitig sollen bezüglich der Darstellung dieser interessanten Substanz einige nicht unwesentliche praktische Erfahrungen mitgeteilt werden.

Versuche über das Verhalten von Schwefelkohlenstoff gegen Diazomethan sind im Gange und soll hierüber sowie über Ergebnisse des Studiums der Addition von Diazomethan an Chinone in einer weiteren Mitteilung demnächst berichtet werden.

Vereinigt man eine ätherische Lösung von Karbodianil mit Diazomethan, so findet zunächst keine äußerlich merkbare Umsetzung statt. Bei mehrstündigem Stehen tritt aber unter Voraussetzung der richtigen Konzentration der Lösung eine Abscheidung schöner Krystalle ein. Das Reaktionsprodukt entspricht der Formel $C_{14}H_{12}N_4$. Auf Grund des durch v. Pechmann für die Kondensation zwischen Phenylsenfölen und Diazomethan aufgeklärten Reaktionsverlaufes:

¹ Ber. 31, 2950.

² Ber. 33, 3594, 3597.

³ Ber. 28, 860; 29, 2588.

⁴ Ber. 32, 2292.

⁵ Ber. 30, 2461; 2871.

⁶ Ber. 31, 293, 296, 557.



erschien für meinen Fall von vornherein das Reaktionsschema



d. h. also die Bildung eines Triazols wahrscheinlich. Zur Gewißheit wird diese Annahme durch den Umstand, daß O. Dimroth¹ das oben formulierte Triazol (1-Phenyl-5-anilino-triazol) aus 1-Phenyl-5-chlortriazol und Anilin bereits dargestellt hat und daß die Dimroth'sche Verbindung mit der von mir erhaltenen identisch ist. Der hier geschilderte Weg ist aber experimentell einfacher, da für ihn die Ausgangsmaterialien viel leichter zugänglich sind als für die Synthese nach Dimroth.

Versuche.

10 g frisch dargestelltes (also im wesentlichen noch monomolekulares) Karbodianil werden in 50 cm³ trockenen Äthers gelöst. In diese Lösung leitet man unter Feuchtigkeitsausschluß das aus 10 cm³ Nitrosomethylurethan entwickelte Diazomethan. Man läßt das Reaktionsgemisch über Nacht stehen, worauf sich das Kondensationsprodukt in schönen Krystallen abscheidet. Einmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol liefert die Verbindung rein vom Schmelzpunkt 142°. (Schmelzpunkt des von Dimroth dargestellten 1-Phenyl-5-Anilinotriazols: 142°).¹

Analyse:

4·103 mg Substanz gaben 10·69 mg CO₂ und 1·895 mg H₂O.

2·3875 mg » » 0·490 cm³ Stickstoff bei 16° und 746 mm Druck.

Ber. für C₁₄H₁₂N₄:

C 71·19%

H 5·08%

N 23·73%

Gef.:

71·06%

5·17%

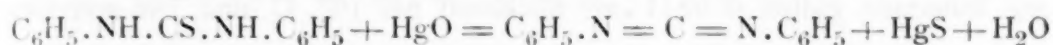
23·80%

Ausbeute 4 g. Die Ausbeute läßt sich noch etwas erhöhen durch Aufarbeiten der Mutterlauge. Es empfiehlt sich aber, darauf zu verzichten, da durch Nebenreaktion sich ein Isonitril bildet, dessen entsetzlicher, an Händen und Kleidern festhaftender Geruch

¹ Ann. 364, 225.

sich sehr störend geltend macht. Eine quantitative Umsetzung zwischen dem Karbodianil und dem Diazomethan ist deshalb nicht zu erwarten, weil das Karbodianil schon bald nach seiner Darstellung teilweise polymer wird und polymeres Karbodianil, wie ein damit ausgeführter Versuch gezeigt hat, mit Diazomethan nicht reagiert.

Bezüglich der Gewinnung des Karbodianil haben meine Versuche ergeben, daß man die von Weith¹ herrührende Darstellungsmethode für Karbodianil, die dem Schema



entspricht, durch den Zusatz eines wasserbindenden Stoffes (geglühtes Natriumsulfat oder Chlorkalzium) nicht unwesentlich verbessern kann. Unter Berücksichtigung dieser Beobachtung und einiger anderer Erfahrungen kann ich folgende Darstellungsweise für Karbodianil als einfach und sicher zum Ziele führend empfehlen:

30 g Sulfokarbanilid werden mit 200 cm^3 Benzol und einem fein verriebenen Gemisch von 15 g wasserfreien Chlorkalzium und 70 g gelben Quecksilberoxyd versetzt. (Das Zusammenreiben des Quecksilberoxydes mit dem Chlorkalzium bietet den Vorteil, daß der Niederschlag von Quecksilbersulfid, der sich nachher bildet, nicht zusammenklumpt.) Das Reaktionsgemisch wird unter recht häufigem Umschütteln eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, dann durch Einstellen in Eiswasser auf Zimmertemperatur gebracht. Vom festen Rückstand wird abgesaugt und noch mit 50 cm^3 Benzol nachgewaschen. Ist das Filtrat noch nicht ganz klar, so wird noch durch ein Faltenfilter filtriert. Das Benzol wird darauf abdestilliert, und zwar zweckmäßig gleich unter Benutzung des Kölbchens, das nachher zur Vakuumdestillation des Rückstandes verwendet werden soll. Für die Vermeidung der Bildung wesentlicher Mengen polymeren Karbodianils ist von besonderer Wichtigkeit, daß das Abdestillieren des Benzols rasch geschieht, am besten so, daß man von Anfang an mit Paraffinbad oder besser Metallbad erhitzt, und zwar mit der Vorsichtsmaßregel, daß das Kölbchen, solange Benzol übergeht, nur zum kleinen Teil in die Heizflüssigkeit eintaucht. Erst wenn bei einer Badtemperatur von 140 bis 150° nichts mehr übergeht, beginnt man anschließend mit der Vakuumdestillation. Dabei destilliert dann zuerst noch etwas Benzol und ein höher siedendes Öl über. Dann steigt die Temperatur bei 10 bis 12 mm Druck rasch auf etwa 165° und es geht nun das ganze Produkt unter Hinterlassung von nur einem ganz unbedeutenden dunkelbraunen Rückstand als reines monomolekulares Karbodianil bei konstanter Temperatur über. Ausbeute 16 bis 17 g.

Wird die Destillation des Flüssigkeitsgemenges verzögert, dann destilliert nach dem monomolekularen Karbodianil langsam noch eine beträchtliche Menge polymeren Karbodianils über, das in der Vorlage bald glasig erstarrt. Die Ausbeute an monomolekularem Karbodianil ist unter diesen Umständen wesentlich kleiner.

¹ Ber. 7, 10.

Um trimeres Karbodianil krystallinisch zu erhalten, empfiehlt es sich, das genannte glasige Produkt in einer Reibschale mit Methylalkohol fein zu verreiben, das Gemisch einen Tag lang stehen zu lassen, dann das weiße Krystallpulver abzusaugen und im Vakuumexsikkator zu trocknen. Die Substanz ist dann rein weiß und zeigt den richtigen Schmelzpunkt von 160 bis 161° (unk.).¹

Analyse:

4·2385 mg Substanz gaben 0·5311 cm³ Stickstoff bei 16° C. und 746 mm Druck.

Ber. für C₁₃H₁₀N₂:

Gef.:

N 14·450%

N 14·870%

0·1692 g Substanz gaben in 17·48 g Benzol eine Gefrierpunktniedrigung von 0·092°

Molekulargewicht ber. für (C₁₃H₁₀N₂)₃: 582·3;

gef.: 536.

W. Miller und Plöchl² fanden bei einem Präparat Werte, die zwischen 518 und 548 schwankten.

Will man absichtlich reines monomeres Karbodianil in diese krystallinische Modifikation überführen, so läßt man es zunächst einfach stehen, bis es glasig erstarrt ist, was unterschiedlich lange, gewöhnlich einige Tage dauert. Dann behandelt man mit Methylalkohol wie oben beschrieben.

¹ F. P. laut Literaturangabe 158 bis 160°. Schall-Paschkowetzky, B. 25, 2886.

F. P. des trimeren Karbodianils 160 bis 161°.

² Ber. 28, 1008 (1895).

Darstellung neuer Halogenphenole aus dem *m*-Chlorphenol (XXI. Mitteilung über Bromphenole)

Von

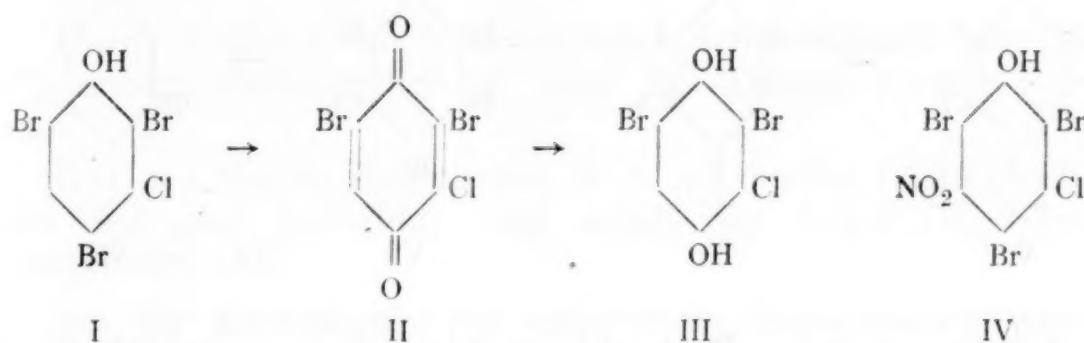
Moritz Kohn und Aron Zandman

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1926)

Der Inhalt der vorliegenden Mitteilung bildet eine Fortsetzung der jüngst veröffentlichten Arbeit von M. Kohn und G. Dömötör.¹

Wir haben das *m*-Chlorphenol durch Bromierung mit 3 Molen Brom, welche in Brom-Bromkaliumlösung gelöst waren, in das 2,4,6-Tribrom-3-chlorphenol (I) übergeführt. Das letztere liefert durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure glatt das bisher unbekannte 2,6-Dibrom-3-chlor-1,4-benzochinon (II). Durch Reduktion mit schwefeliger Säure wurde aus dem Chinon das 3-Chlor-2,6-dibromhydrochinon (III) erhalten. Der Methyläther des Hydrochinons ist ebenso wie der Methyläther des Tribrom-*m*-chlorphenols unter Atmosphärendruck so gut wie unzersetzt destillierbar.



Das Tribrom-*m*-chloranisol geht beim Eintragen in rauchende Salpetersäure in Lösung; es bildet sich das Tribrom-*m*-chlor-*m*-nitroanisol und die Entmethylierung des Nitrokörpers durch Kochen mit Bromwasserstoff-Eisessig ergibt das 2,4,6-Tribrom-3-chlor-5-nitrophenol (IV) vom F. P. 146, 5°.

J. Blanksma² ist schon im Jahre 1908 zu dem gleichen Tribrom-*m*-chlor-*m*-nitrophenol (IV), allerdings auf einem wesentlich umständlicheren und mühevolleren Wege, gelangt als wir. Er geht vom symmetrischen Trinitrobenzol aus und

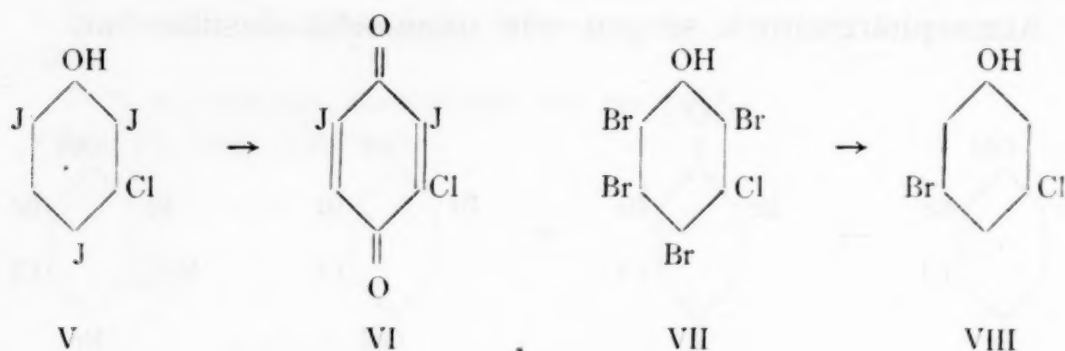
¹ Das Verhalten der Pentahalogenphenole zu Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol (XX. Mitteilung über Bromphenole). Vorgelegt in der Sitzung vom 18. März 1926.

² Zentralblatt 1908. 1/724 bis 725.

überführt dasselbe in das 3,5-Dinitrophenol. Die partielle Reduktion des letzteren mit Schwefelammonium liefert das symmetrische *m*-Nitro-*m*-aminophenol. Die Diazotierung der Aminoverbindung und die Behandlung der letzteren nach Soudmayer gibt das *m*-Chlor-*m*-nitrophenol, bei dessen Bromierung das 2,4,6-Tribrom-3-chlor-5-nitrophenol (IV) entsteht. J. Blanksma hat für seine Substanz den Schmelzpunkt 143° gefunden. Wir haben an unserem Präparate den Schmelzpunkt 146·5° beobachtet.

Wir haben das *m*-Chlorphenol auch der Jodierung in alkalischer Lösung unterworfen. Es treten hier drei Jodatome ein. Das Jodierungsprodukt ist das 2,4,6-Trijod-3-chlorphenol (V).

In den Publikationen von M. Kohn und A. Rosenfeld,¹ von M. Kohn und G. Dömötör,² sowie in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit von M. Kohn und J. Pfeifer ist gezeigt worden, daß jodhaltige Pentahalogenphenole durch rauchende Salpetersäure zu jodhaltigen Tetrahalogenchinonen sich oxydieren lassen. Daß auch jodhaltige Tetrahalogenphenole durch rauchende Salpetersäure zu jodhaltigen Trihalogenchinonen oxydierbar sind, beweist das Verhalten unseres 2,4,6-Trijod-3-chlorphenols (V). Wenn man letzteres mit rauchender Salpetersäure behandelt, entsteht ein rotes Oxydationsprodukt. Dasselbe ist ein neuer Repräsentant der bisher noch spärlich vertretenen und wenig untersuchten interessanten Gruppe der Jodchinone, das 2,6-Dijod-3-chlorchinon (VI).



Auf Grund dieser Beobachtung kann man voraussehen, daß auch andere jodhaltige Tetrahalogenphenole bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure neue jodhaltige Trihalogenchinone liefern werden. Es wäre damit ein Weg von allgemeiner Anwendbarkeit zur Darstellung jodhaltiger Trihalogenchinone aufgefunden.

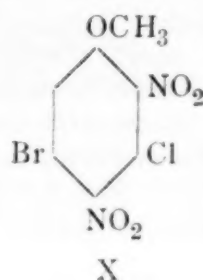
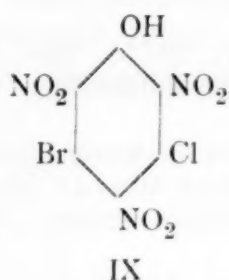
Das *m*-Chlorphenol liefert bei der Bromierung mit überschüssigem Brom in Gegenwart von Eisen als Katalysator das *m*-Chlor-tetrabromphenol (VII). Wir haben das *m*-Chlor-tetrabromphenol mit Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol behandelt. Man erhält so in vorzüglicher Ausbeute das bisher unbekannte *m*-Chlor-*m*-bromphenol (VIII). Das *m*-Chlor-*m*-bromphenol, sowie

¹ Monatshefte für Chemie 46, 105 u. f. (1925).

² A. a. O.

sein Methyläther sind feste unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierbare Substanzen.

Durch Nitrierung des Phenols (VIII) wurde die bisher unbekannte Chlorbrompikrinsäure (IX), durch starke Nitrierung des Anisols das 2,4,6-Trinitro-3-chlor-5-bromanisol gewonnen.



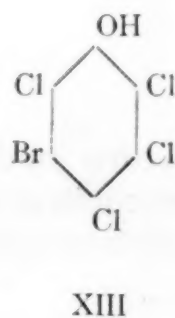
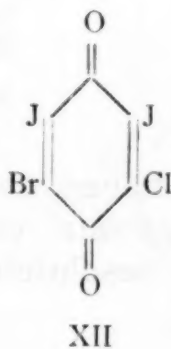
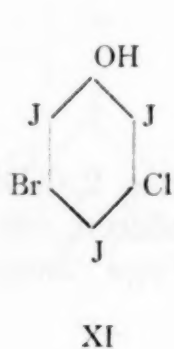
Wurde hingegen das *m*-Chlor-*m*-bromanisol in kalte rauchende Salpetersäure eingetragen, so erfolgte nur eine Dinitrierung.

Auch M. Kohn und M. Heller¹ hatten bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure in der Kälte auf das 3,5-Dibromanisol beobachtet, daß nur ein Dinitroprodukt entsteht, welches als das 3,5-Dibrom-2,4-dinitroanisole aufgefaßt wurde. Auch unser Chlorbromanisol gibt beim Eintragen in kalte rauchende Salpetersäure nur ein Dinitroprodukt, welches wir in Analogie zum Kohn-Hellerschen Dinitroprodukt als das 2,4-Dinitro-3-chlor-5-bromanisol (X) ansehen müssen.

Durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 180 bis 190° erfolgt Entmethylierung zum 2,4-Dinitro-3-chlor-5-bromphenol.

Das *m*-Chlor-*m*-bromphenol ist in alkalischer Lösung mit drei Molen Jod glatt jodierbar; man erhält das 2,4,6-Trijod-3-chlor-5-bromphenol (XI).

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure wird ein neues jodhaltiges Tetrahalogenchinon, das 2,6-Dijod-3-chlor-5-bromchinon (XII) gebildet.



¹ Monatshefte für Chemie 46, 91 u. f. (1925).

Beim Einleiten von 3 Molen mit CO_2 -verdünnten Chlorgases in eine Eisessiglösung des *m*-Chlor-*m*-bromphenols gelingt ohne Schwierigkeit die Trichlorierung. Das Reaktionsprodukt ist das Tetrachlor-*m*-bromphenol (XIII) vom Schmelzpunkte 197° .

M. Kohn und J. Pfeifer haben zur gleichen Zeit, als wir mit diesen Versuchen beschäftigt waren, auf anderem Wege im hiesigen Laboratorium das Tetrachlor-*m*-bromphenol dargestellt.

Ihr Präparat zeigt ebenfalls den Schmelzpunkt 197° . Das Anisol, das 2, 3, 4, 6-Tetrachlor-5-brom-1-methoxybenzol, ist ein krystallisierter, unter Atmosphärendruck völlig unzersetzt destillierbarer Körper.

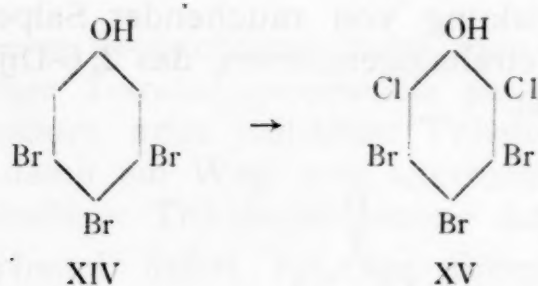
Das Tetrachlor-*m*-bromphenol ist auch schon vor mehreren Jahren von den Engländern Hamilton Mc. Combie und Persy James Ward¹ ausgehend vom *m*-Bromanilin erhalten worden. Die genannten Chemiker finden den Schmelzpunkt 192° .

Da aber unser Tetrachlor-*m*-bromphenol, wie eben dargelegt, bei Bereitungen auf zwei verschiedenen von einander unabhängigen Wegen immer den Schmelzpunkt 197° (korr.) zeigt, liegt wohl die Möglichkeit vor, daß die Schmelzpunktangabe von Hamilton Mc. Combie und Persy James Ward eine unkorrigierte ist.

Das *m-m*-Dibromphenol ist von M. Kohn und G. Soltesz² der vorsichtigen Bromierung unterworfen worden, wobei das 3, 4, 5-Tribromphenol (XIV) erhalten wurde. Das dritte Bromatom tritt somit in die 4-Stelle zum Hydroxyl.

Einen weiteren Nachweis für die Richtigkeit der Auffassung der Struktur des Tribromphenols von M. Kohn und G. Soltesz bietet die folgende Beobachtung:

Wir haben das 3, 4, 5-Tribromphenol (XIV) nach den Angaben von M. Kohn und G. Soltesz dargestellt und dasselbe mit 2 Molen Chlor in Eisessiglösung chloriert. Das Reaktionsprodukt ist das 2, 6-Dichlor-3, 4, 5-tribromphenol (XV) vom Schmelzpunkt 223 bis 224° . Das Präparat liefert bei der Behandlung mit Kalilauge und Dimethylsulfat einen Methyläther vom Schmelzpunkt 145° .



M. Kohn und G. Dömötör³ haben ebenfalls das 2, 6-Dichlor-3, 4, 5-tribromphenol (XV) allerdings auf einem anderen, in ihrer jüngst veröffentlichten Mitteilung beschriebenen Wege dargestellt.

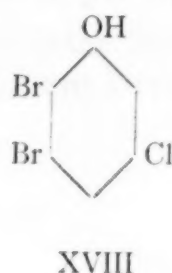
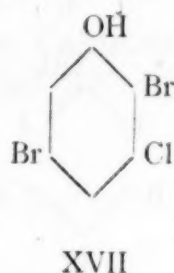
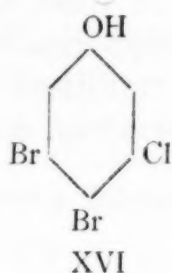
¹ Journ. Chem. Soc. London. 103, II, 1995—2006 (1913).

² Monatshefte für Chemie. 46, p. 245 u. f. (1925).

³ A. a. O.

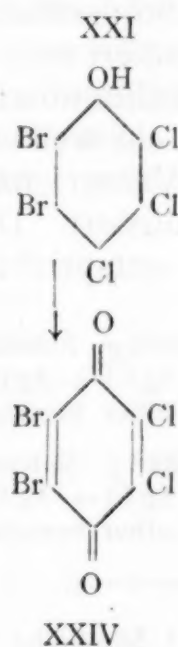
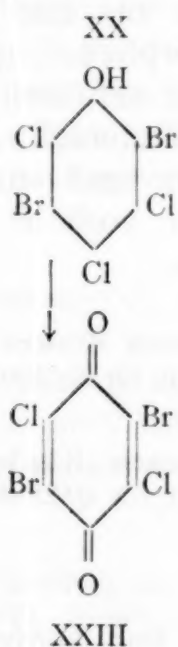
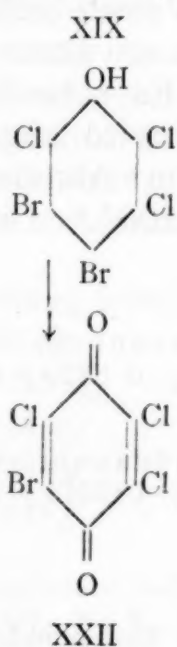
Ihr Phenol schmilzt bei 224°. Der von M. Kohn und G. Dömötör¹ erhaltene Methyläther schmilzt wie unser Methyläther auch bei 145°. Es ist also die Identität unserer Präparate mit denen von M. Kohn und G. Dömötör sichergestellt.

Bei der vorsichtigen Bromierung mit einem Mol Brom in kalter Eisessiglösung nimmt das *m*-Chlor-*m*-bromphenol ein Atom Brom auf. Das Reaktionsprodukt kann auf Grund seiner Bildungsweise entweder das 3-Chlor-4,5-dibromphenol (XVI) oder das 3-Chlor-2,5-dibromphenol (XVII) oder das 3-Chlor-5,6-dibromphenol (XVIII) sein.



Zum Zwecke der Entscheidung dieser Frage haben wir das neue Dibrom-chlorphenol (XVI oder XVII oder XVIII) mit 2 Molen Chlor in Eisessiglösung chloriert. Man erhält dabei ein neues Trichlor-dibromphenol. Letzteres kann wieder entweder das 2,3,6-Trichlor-4,5-dibromphenol (XIX) oder das 3,4,6-Trichlor-2,5-dibromphenol (XX) oder das 2,3,4-Trichlor-5,6-dibromphenol (XXI) sein.

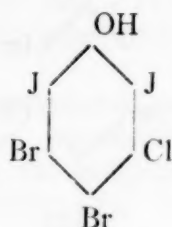
Das Verhalten bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure ermöglicht die Entscheidung. Das 2,3,6-Trichlor-4,5-dibromphenol (XIX) müßte bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure das 2,3,6-Trichlor-5-bromchinon (XXII), das 3,4,6-Trichlor-2,5-dibromphenol (XX) das 2,5-Dibrom-3,6-dichlorchinon (XXIII) und das 2,3,4-Trichlor-5,6-dibromphenol (XXI) das 2,3-Dichlor-5,6-dibromchinon (XXIV) liefern.



¹ A. a. O.

Die Analysen des Oxydationsproduktes entscheiden mit aller Bestimmtheit, daß das Trichlor-bromchinon (XXII) vorliegt. Letzteres kann nur aus dem 2,3,6-Trichlor-4,5-dibromphenol (XIX) hervorgegangen sein. Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure ist also ein zum Hydroxyl *p*-ständiges Bromatom unter Chinonbildung ausgetreten. Das Produkt der Monobromierung des *m*-Chlor-*m*-bromphenols ist demnach das *p*-Brom-*m*-chlor-*m*-bromphenol (XVI).

Bei der Behandlung mit Jod in alkalischer Lösung nimmt das neue Dibrom-chlorphenol (XVI) zwei Jodatome auf. Es resultiert das *o,o*-Dijod-*m,p*-dibrom-*m*-chlorphenol (XXV).



XXV

Der Methyläther des 3-Chlor-4,5-dibromphenols ist durch ein Salpeterschwefelsäuregemisch in das Dinitroprodukt, das 1-Methoxy-2,6-dinitro-3-chlor-4,5-dibrombenzol, überführbar.

2, 4, 6-Tribrom-3-chlorphenol (I).

(1-Oxy-2,4,6-tribrom-3-chlorbenzol.)

40 g Kaliumbromid werden in 100 cm^3 Wasser gelöst, nach vollständiger Auflösung werden dazu 12.5 cm^3 (3 Mole) Brom zugefügt. Das Brom löst sich glatt beim Umschütteln auf. In einer 1½ l Stöpselflasche, welche bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, suspendiert man 10 g *m*-Chlorphenol, gießt die oben erwähnte Brom-Bromkaliumlösung hinzu und schüttelt kräftig um. Es scheidet sich sofort ein weißer, flockiger Niederschlag ab. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Dünne Nadeln vom F. P. 105 bis 106°.¹ Die Ausbeute entspricht der Theorie.

I. 0.3008 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne²: 0.5790 g AgCl + AgBr, während sich für 0.3008 g $\text{C}_6\text{H}_2\text{OClBr}_3$: 0.5820 g Halogensilber berechnen;

II. 0.2848 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne: 0.5489 g AgCl + AgBr, während sich für 0.2848 g $\text{C}_6\text{H}_2\text{OClBr}_3$: 0.5511 g Halogensilber berechnen.

¹ Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigierte, sämtliche Siedepunkte unkorrigierte.

² H. Emde, Chem. Ztg., 35, 450 ff. (1911).

2, 4, 6-Tribrom-3-chloranisol.

(1-Methoxy-2, 4, 6-tribrom-3-chlorbenzol.)

Das 2, 4, 6-Tribrom-3-chlorphenol wird in einem Weithalskolben mit Dimethylsulfat und 20%iger Kalilauge übergossen und zwei Stunden unter Rückflußkühlung auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Der nach der Abkühlung erstarrte Kuchen wird in einer Reibschale mit verdünnter Kalilauge verrieben, abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Feine Nadeln vom F. P. 96°.

Nach dem Trocknen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure destilliert das Anisol bei 323 bis 325° und einem Druck von 766 mm unzersetzt über.

I. 0·2442 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·1529 g AgJ;

II. 0·2701 g „ „ „ 0·1701 g AgJ;

Gefunden: I. 8·27% OCH₃; II. 8·32% OCH₃;

Berechnet für C₇H₄OClBr₃: 8·18% OCH₃.

2, 4, 6-Tribrom-3-chlor-5-nitroanisol).

(1-Methoxy-2, 4, 6-tribrom-3-chlor-5-nitrobenzol.)

4 g des destillierten und fein verriebenen 2, 4, 6-Tribrom-3-chloranisols werden in kleinen Anteilen in 40 cm³ rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Substanz löst sich in der Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur mit dunkler Farbe auf. Dann wird die Lösung auf Eisstücke gegossen. Es scheidet sich ein gelber flockiger Niederschlag ab; dieser wird abgesaugt, in einer Reibschale mit 2%iger Kalilauge verrieben und zum Zwecke der Entfernung der alkalilöslichen Produkte schwach erwärmt. Der Rückstand wird abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält eine schneeweiße, wollige Krystallmasse, die bei mikroskopischer Betrachtung sehr dünne Nadeln erkennen läßt. F. P. 116°.

I. 2·059 mg Substanz lieferten 1·508 mg CO₂ und 0·18 mg H₂O;

II. 9·05 mg „ „ 0·29 cm³ N bei 715 mm und 16°;

III. 12·773 mg „ „ 0·373 cm³ N bei 728 mm und 21°;

IV. 8·118 mg „ „ 0·230 cm³ N bei 728 mm und 21°;

V. 0·2351 g „ „ nach Zeisel 0·1320 g AgJ;

VI. 0·1644 g „ „ 0·0941 g AgJ.

Gefunden: I. 19·97% C, 0·97% H; II. 3·56% N; III. 3·24% N; IV. 3·15% N; V. 7·41% OCH₃; VI. 7·56% OCH₃.

Berechnet für C₇H₃O₃NClBr₃: 19·80% C, 0·71% H; 3·30% N; 7·31% OCH₃.

2, 4, 6-Tribrom-3-chlor-5-nitrophenol (IV).

(1-Oxy-2, 4, 6-tribrom-3-chlor-5-nitrobenzol.)

5 g des umkrystallisierten 2, 4, 6-Tribrom-3-chlor-5-nitroanisols werden in einem vollständig trockenen Einschliffkolben in 20 cm³ Eisessig aufgelöst und mit 10 cm³ 66%iger Bromwasserstoffsäure versetzt. Man erhitzt zwei Stunden unter Rückfluß. Während des Kochens fügt man jede halbe Stunde einige (etwa fünf) Kubikzentimeter rauchender Bromwasserstoffsäure hinzu. Nach zwei Stunden gießt man den Inhalt des Kolbens in kaltes Wasser. Das abgeschiedene weiße Produkt saugt man ab, löst in einer möglichst kleinen Menge heißer verdünnter Kalilauge, filtriert vom Ungelösten ab und fällt im Filtrat das Nitrophenol mit 20%iger Schwefelsäure aus. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert wird. Man erhält so Nadeln vom F. P. 146·5°.

9·989 g Substanz lieferten 0·2793 cm³ N bei 758 mm und 17°.

Gefunden: 3·28% N.

Berechnet für C₆HO₃NClBr₃: 3·41% N.

Blanksma gibt a. a. O. den F. P. 143° an.

2, 6-Dibrom-3-chlorchinon (II).

10 g des umkrystallisierten und fein verriebenen 2, 4, 6-Tribrom-3-chlorphenols werden in kleinen Anteilen in 60 cm³ rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Substanz löst sich in der Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur mit roter Farbe auf. Dann wird die Lösung auf Eisstücke gegossen; es scheidet sich das Chinon in dichten gelben Flocken ab. Der Niederschlag wird abgesaugt, durch Waschen mit Wasser von der überschüssigen Salpetersäure befreit und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Blättchen vom F. P. 164 bis 165°.

I. 3·624 mg Substanz lieferten 3·200 mg CO₂ und 0·07 mg H₂O;

II. 3·305 mg » » 2·144 mg Halogen.

Gefunden: I. 24·08% C, 0·21% H; II. 64·87% Halogen.

Berechnet für C₆HO₂ClBr₂: 23·97% C; 0·33% H; 65·03% Halogen.

2, 6-Dibrom-3-chlorhydrochinon (III).

Das umkrystallisierte 2, 6-Dibrom-3-chlorchinon löst man in möglichst wenig Alkohol auf und fügt in der Siedehitze eine

konzentrierte wässrige Lösung von schwefeliger Säure hinzu. Dann kocht man so lange, bis die dunkel gefärbte Lösung entfärbt wird, gießt den Inhalt des Kolbens durch ein Faltenfilter und läßt das Filtrat erkalten. Es scheiden sich lange weiße Nadeln aus. Man saugt ab, versetzt das Filtrat mit Kochsalz bis zur Sättigung und zieht mit Äther aus. Nach dem Verjagen des Äthers bleibt ein weißer Krystallkuchen zurück, der mit der Hauptmenge des Hydrochinons vereinigt, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und schließlich aus Ligroin umkrystallisiert wird, worauf man weiße prismatische Nadeln vom F. P. 144° erhält.

- I. 3.773 mg Substanz lieferten 3.330 mg CO_2 und $0.42 \text{ mg H}_2\text{O}$;
 II. 0.2182 g » » nach Baubigny und Chavanne: $0.3734 \text{ g AgCl} + \text{AgBr}$, während sich für $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{ClBr}_2$: 0.3745 g Halogensilber berechnen;
 III. 0.3287 g » » nach Baubigny und Chavanne: $0.5635 \text{ g AgCl} + \text{AgBr}$, während sich für $0.3287 \text{ g C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{ClBr}_2$: 0.5642 g Halogensilber berechnen.

Gefunden: I. 24.07% C; 1.24% H.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{ClBr}_2$: 23.81% C, 1% H.

2, 6-Dibrom-3-chlorhydrochinondimethyläther.

Das 2, 6-Dibrom-3-chlorhydrochinon wird mit Dimethylsulfat und 10% iger Kalilauge übergossen und $1\frac{1}{2}$ Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt. Der Dimethyläther wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Feine Nadeln vom F. P. 90° . Die umkrystallisierte und über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Substanz destilliert bei 317 bis 319° (unkorr.) und einem Druck von 756 mm unzersetzt über.

0.2400 g Substanz lieferten nach Zeisel 0.3449 g AgJ .

Gefunden: 18.99% OCH_3 .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{ClBr}_2$: 18.78% OCH_3 .

2, 6-Dibrom-3-chlorhydrochinondibenzoat.

5 g des 2, 6-Dibrom-3-chlorhydrochinons werden in einer Stöpselflasche mit Benzoylchlorid und 20% iger Kalilauge übergossen und unter Kühlung kräftig geschüttelt. Man läßt das alkalische Gemisch über Nacht stehen; am nächsten Tag wird der gebildete Niederschlag abgesaugt, mit warmer verdünnter Kalilauge verrieben, wiederum abgesaugt und für die Analyse aus Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz stellt tafelige Krystalle vom F. P. 165° dar.

20·90 *mg* Substanz lieferten 35·99 *mg* CO₂ und 4·119 *mg* H₂O.

Gefunden: 46·96% C; 2·20% H.

Berechnet für C₂₀H₁₁O₄ClBr₂: 47·02% C; 2·17% H.

2, 4, 6-Trijod-3-chlorphenol (V).

(1-Oxy-2, 4, 6-trijod-3-chlorbenzol.)

64 *g* (4 Mole) Jod werden in ein Gemisch von 70 *g* Jodkalium und 70 *cm*³ Wasser eingetragen. Nach vollständiger Auflösung des Jods wird auf 100 *cm*³ mit Wasser verdünnt. Ferner werden 8 *g* *m*-Chlorphenol in eine 10%ige Lösung von 21 *g* KOH eingetragen. Zu dem entstandenen Phenolat wird die oben erwähnte Jod-jodkaliumlösung in kleinen Anteilen unter Umrühren hinzugefügt. Dann wird gelinde erwärmt, wiederum abgekühlt und filtriert. Das klare Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei neben dem jodierten Phenol auch freies Jod ausgeschieden wird. Man versetzt mit konzentrierter wässriger schwefeliger Säure bis zur Entfärbung, saugt ab und wäscht mit Wasser gründlich aus. Die durch Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig gereinigte Substanz bildet dünne Nadeln vom F. P. 139 bis 140°.

I. 0·2399 *g* Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne: 0·0692 *g* AgCl und 0·3329 *g* AgJ;

II. 0·2930 *g* „ „ nach Baubigny und Chavanne: 0·0860 *g* AgCl und 0·4071 *g* AgJ.

Gefunden: I. 7·13% Cl, 75·01% J; II. 7·26% Cl, 75·10% J.

Berechnet für C₆H₂OClJ₃: 7% Cl, 75·21% J.

2, 6-Dijod-3-chlorchinon (VI).

5 *g* des umkrystallisierten und fein verriebenen 2, 4, 6-Trijod-3-chlorphenols werden in kleinen Anteilen unter Eiskühlung in 35 *cm*³ rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Substanz löst sich in der Salpetersäure unter reichlicher Jodausscheidung auf. Das Gemisch wird sofort auf Eisstücke gegossen und mit soviel schwefeliger Säure vorsichtig versetzt, als zur Entfernung des freien Jods eben nötig ist. Man saugt sodann ab und krystallisiert das Rohprodukt aus Alkohol um. Man erhält orangerote Krystallblätter vom F. P. 174 bis 175°.

4·078 *mg* Substanz lieferten 2·745 *mg* CO₂ und 0·17 *mg* H₂O

Gefunden: 18·36% C, 0·46% H.

Berechnet für C₆HO₂ClJ₂: 18·26% C, 0·25% H.

2, 4, 6-Trijod-3-chloranisol.

(1-Methoxy-2, 4, 6-trijod-3-chlorbenzol.)

Das 2, 4, 6-Trijod-3-chlorphenol wird in einer Stöpselflasche in 5%iger Kalilauge gelöst, mit Dimethylsulfat übergossen und unter Kühlung geschüttelt. Dann wird das Gemisch in einem Weit-halskolben unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade zwei Stunden erhitzt. Der nach der Abkühlung erstarrte Kuchen wird in einer Reibschale mit verdünnter Kalilauge verrieben, abgesaugt und mit Wasser gründlich nachgewaschen. Aus 96%igem Alkohol krystallisieren kurze dünne Nadels aus, die bei 115·5° schmelzen.

- I. 0·3140 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne: 0·0891 g AgCl
und 0·4260 g AgJ;
II. 0·3352 g > > nach Baubigny und Chavanne: 0·0954 g AgCl
und 0·4548 g AgJ;
III. 0·2162 g > > nach Zeisel: 0·0984 g AgJ;
IV. 0·2732 g > > > > 0·1249 g AgJ.

Gefunden: I. 7·02% Cl, 73·33% J; II. 7·04% Cl, 73·34% J; III. 6·01%
OCH₃; IV. 6·04% OCH₃.

Berechnet für C₇H₄OClI₃: 6·81% Cl, 73·19% J, 5·96% OCH₃.

Tetrabrom-*m*-chlorphenol (VII).

(1-Oxy-2, 4, 5, 6-tetrabrom-3-chlorbenzol.)

40 g *m*-Chlorphenol werden in einer Porzellanschale mit ein wenig Eisenpulver und der 4½fachen der theoretisch erforderlichen Menge an Brom (300 cm³) in kleinen Anteilen versetzt. Da der entweichende Bromwasserstoff Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und dadurch die weitere Bromierung behindert, müssen die Ränder der Schale fortwährend mit einer leuchtenden Flamme erwärmt werden. Wenn das ganze Brom hinzugefügt ist, läßt man mehrere Stunden stehen, bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht. Der Überschuß an Brom wird auf dem siedenden Wasserbade verjagt, der zurückgebliebene feste Kuchen mit 200 cm³ Salzsäure (1:1) versetzt, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digeriert, dann in einer Reibschale fein verrieben, abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus konzentriertem Eisessig umkrystallisiert. Nadeln vom F. P. 209 bis 210°.

Darstellung des

***m*-Chlor-*m*-bromphenols (VIII)**

(1-Oxy-3-chlor-5-brombenzols)

aus Tetrabrom-*m*-chlorphenol (VII) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid in Gegenwart von Benzol:

In einem 1000 cm^3 fassenden Weithalskolben werden 100 g Tetrabrom-*m*-chlorphenol mit 280 g über Natrium frisch abdestillierten Benzols und 200 g wasserfreien, in der warmen Reibschale zerkleinerten Aluminiumchlorids versetzt. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade drei Stunden unter Rückflußkühlung in lebhaftem Sieden unter häufigem Umschütteln erhalten. Es verfärbt sich dabei dunkelbraun und am Kolbenhals entsteht ein blauer Ring. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Kolben abgekühlt und der Inhalt auf Eisstücke gegossen. Das Gemisch wird mit Salzsäure stark angesäuert und das abgeschiedene Öl mehrmals mit Äther ausgezogen. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein Gemisch von rohem *m*-Chlor-*m*-bromphenol und Brombenzol. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit 10%iger Kalilauge wird der phenolische Anteil extrahiert. Die vereinigten alkalischen Lösungen werden durch Filtration von suspendierten Verunreinigungen befreit. Beim Ansäuern mit 25%iger Schwefelsäure wird das Phenol ausgefällt und mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers geht bereits bei der ersten Destillation das *m*-Chlor-*m*-bromphenol von 256 bis 260° bei einem Druck von 756 mm über und erstarrt sofort in der Vorlage. Für die Analyse wurde die Substanz durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigt. Man erhält so Prismen vom F. P. 68 bis 69°, die dem von M. Kohn und A. Fink¹ dargestellten *m-m*-Dibromphenol außerordentlich ähnlich sind.

- I. 2·222 mg Substanz lieferten 2·808 mg CO_2 und 0·427 mg H_2O ;
 II. 3·988 mg » » 5·105 mg CO_2 und 0·72 mg H_2O ;
 III. 3·539 mg » » 1·977 mg Halogen.

Gefunden: I. 34·47% C, 2·15% H; II. 34·91% C, 2·02% H; III. 55·86% Halogen.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{OClBr}$: 34·71% C, 1·94% H, 55·63% Halogen.

m-Chlor-*m*-bromanisol.

(1-Methoxy-3-chlor-5-brombenzol.)

15 g des destillierten *m*-Chlor-*m*-bromphenols werden in einem Weithalskolben mit Dimethylsulfat und Kalilauge übergossen und das Gemisch auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung zwei Stunden erhitzt. Der Kolben wird dann abgekühlt und der erstarrte Kuchen mit verdünnter Kalilauge verrieben, abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und einen Tag über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Das trockene Rohprodukt destilliert ganz unzersetzt bei 238 bis 240° und einem Druck von 746 mm. Das Destillat erstarrt sofort krystallinisch. Durch Umkrystallisieren aus

¹ Monatshefte für Chemie 44, 188 (1923).

verdünntem Alkohol bekommt man Prismen, die bei 31.5° schmelzen.

- I. 0.2501 g Substanz lieferten nach Zeisel: 0.2656 g Ag J;
II. 0.2825 g » » » » 0.3008 g Ag J.

Gefunden: I. 14.03% OCH_3 ; II. 14.07% OCH_3 .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{OClBr}$: 14.01% OCH_3 .

Chlorbrompikrinsäure (IX).

(2, 4, 6-Trinitro-3-chlor-5-bromphenol.)

Zur Nitrierung werden 8.15 g *m*-Chlor-*m*-bromphenol in der vierfachen Menge Eisessig gelöst, allmählich in rote rauchende Salpetersäure (32.6 g von der Dichte 1.52) eingetragen und während einer dreiviertel Stunde im Wasserbade bis auf 70° erwärmt. Dann wird die Flüssigkeit mäßig verdünnt und mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht. Das schwer lösliche, orange gefärbte Chlorbromkalumpikrat saugt man ab und wäscht aus. Das Salz wird durch Schütteln mit doppelt normaler Schwefelsäure und Äther zersetzt und die ätherische Lösung wiederholt mit Schwefelsäure gewaschen, so daß sie keine Kaliumverbindung mehr enthält. Der Äther wird abdestilliert und der zurückgebliebene Kuchen aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Lichtgelbe, dünne, kurze Prismen vom F. P. 165.5° .

- I. 3.576 mg Substanz lieferten 0.393 cm^3 N bei 728 mm und 21° ;
II. 5.277 mg » » 0.586 cm^3 N bei 728 mm und 22° ;
III. 0.2407 g » » nach Baubigny und Chauvanne: 0.2303 g
AgCl + AgBr, während sich für 0.2407 g
 $\text{C}_6\text{HO}_7\text{N}_3\text{ClBr}$ 0.2328 g Halogensilber berechnen.

Gefunden: I. 12.22% N; II. 12.31% N.

Berechnet für $\text{C}_6\text{HO}_7\text{N}_3\text{ClBr}$: 12.27% N.

Methyläther der Chlorbrompikrinsäure.

(1-Methoxy-2, 4, 6-trinitro-3-chlor-5-brombenzol.)

2 g des *m*-Chlor-*m*-bromanisols löst man in kleinen Portionen in 6 cm^3 eisgekühlter rauchender Salpetersäure (Dichte 1.52) und fügt 6 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure hinzu, erwärmt dann die Lösung vorsichtig einige Minuten am Drahtnetz auf 50° und läßt sie 3 bis 4 Stunden stehen. Man gießt in Eiswasser, saugt den abgeschiedenen Niederschlag ab, wäscht nach und krystallisiert aus

Alkohol um. Schöne tafelige Krystalle, die bei 106 bis 107° schmelzen.

- I. 7.79 *mg* Substanz lieferten 0.793 *cm*³ N bei 728 *mm* und 19°;
 II. 0.2173 *g* » » nach Baubigny und Chavanne: 0.2006 *g* AgCl + AgBr, während sich für C₇H₃O₇N₃ClBr 0.2019 *g* Halogensilber berechnen;
 III. 0.2336 *g* » » nach Zeisel 0.1559 *g* AgJ;
 IV. 0.2541 *g* » » » » 0.1709 *g* AgJ.

Gefunden: I. 11.40% N, III. 8.81% OCH₃; IV. 8.88% OCH₃.

Berechnet für C₇H₃O₇N₃ClBr: 11.79% N, 8.70% OCH₃.

2, 4-Dinitro-3-chlor-5-bromanisol (X).

(1-Methoxy-2, 4-dinitro-3-chlor-5-brombenzol.)

9 *g* des destillierten und fein verriebenen *m*-Chlor-*m*-bromanisols werden in kleinen Anteilen in 30 *cm*³ rauchender Salpetersäure eingetragen. Wenn alles in dunkler Farbe gelöst ist, wird das Gemisch auf Eisstücke gegossen. Der abgeschiedene Niederschlag wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Prismatische Nadeln vom F. P. 165°.

- I. 2.620 *mg* Substanz lieferten 0.2098 *cm*³ N bei 746 *mm* und 18°;
 II. 3.765 *mg* » » 0.298 *cm*³ N bei 746 *mm* und 17°;
 III. 0.2500 *g* » » nach Zeisel 0.1845 *g* AgJ.

Gefunden: I. 9.22% N; II. 9.14% N; III. 9.75% OCH₃.

Berechnet für C₇H₄O₅N₂ClBr: 8.99% N, 9.96% OCH₃.

2, 4-Dinitro-3-chlor-5-bromphenol.

(1-Oxy-2, 4-dinitro-3-chlor-5-brombenzol.)

5 *g* des 2, 4-Dinitro-3-chlor-5-bromanisols werden mit 40 *cm*³ konzentrierter Schwefelsäure in einem Kolben vorsichtig durch Erwärmung auf 180 bis 190° gebracht und so lange bei dieser Temperatur belassen, bis die Flüssigkeit gerade gelinde zu schäumen beginnt. Der Inhalt des Kolbens wird dann durch Umgießen in einen zweiten leeren Kolben abgekühlt. Die Entwicklung brauner Dämpfe beim Erhitzen muß sorgfältig vermieden werden. Nach dem Erkalten wird in Wasser gegossen. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der aus Wasser umkrystallisiert wird. Ein über 190° hinausgehendes Erhitzen verursacht eine Braunfärbung der Substanz, die nur durch Auflösen in Lauge und Fällern mit ver-

dünnter Schwefelsäure zu beseitigen ist. Lichtgelbe Krystallkörner vom F. P. 97°.

3·717 mg Substanz lieferten 0·302 cm³ N bei 728 mm und 19°.

Gefunden: 9·09% N.

Berechnet für C₆H₂O₅N₂ClBr: 9·42% N.

2, 4, 6-Trijod-3-chlor-5-bromphenol (XI).

(1-Oxy-2, 4, 6-trijod-3-chlor-5-brombenzol.)

44 g (4 Mole) Jod werden in ein Gemisch von 50 g Jodkalium und 50 cm³ Wasser eingetragen. Nach vollständiger, durch gelinde Erwärmung bewerkstelligter Auflösung des Jods wird auf 100 cm³ mit Wasser verdünnt. Ferner werden 12 g *m*-Chlor-*m*-bromphenol in eine 10%ige Lösung von 19 g KOH eingetragen. Zu dem entstandenen Phenolat wird die oben erwähnte Jod-jodkaliumlösung in kleinen Anteilen unter starkem Umrühren hinzugefügt. Dann wird gelinde erwärmt, wiederum abgekühlt und filtriert; das klare Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei neben dem jodierten Phenol auch freies Jod ausgeschieden wird. Man versetzt mit starker wässriger schwefeliger Säure bis zur Entfärbung, saugt ab, wäscht mit Wasser gründlich aus und reinigt durch Umkrystallisieren aus konzentriertem Eisessig. Die Substanz stellt dünne Prismen vom Schmelzpunkt 207° dar.

I. 0·2653 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne: 0·3215 g AgJ und 0·1485 g AgCl + AgBr, während sich für 0·2653 g C₆HOCIBrJ₃ 0·1501 g AgCl + AgBr berechnen;

II. 0·3227 g » » nach Baubigny und Chavanne: 0·3896 g AgJ und 0·1815 g AgCl + AgBr, während sich für 0·3227 g C₆HOCIBrJ₃ 0·1826 g AgCl + AgBr berechnen.

Gefunden: I. 65·5% J; II. 65·26% J.

Berechnet für C₆HOCIBrJ₃: 65·07% J.

2, 6-Dijod-3-chlor-5-bromchinon (XII).

4 g des umkrystallisierten und fein verriebenen 2, 4, 6-Trijod-3-chlor-5-bromphenols werden in kleinen Anteilen unter Eiskühlung in 70 cm³ rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Substanz löst sich in der Salpetersäure unter reichlicher Jodausscheidung auf. Das Gemisch wird sofort auf Eisstücke gegossen und mit soviel schwefeliger Säure vorsichtig versetzt, als zur Entfernung des freien Jods eben nötig ist. Man saugt sodann ab und krystallisiert das

Rohprodukt aus Alkohol um. Orangerote Krystallblätter vom F. P. 253 bis 255°.

I. 3·621 *mg* Substanz lieferten 2·060 *mg* CO₂ und 0·06 *mg* H₂O;

II. 3·835 *mg* » » 2·982 *mg* Halogen.

Gefunden: I. 15·51% C, 0·18% H; II. 77·76% Halogen.

Berechnet für C₆O₂ClBrJ₂: 15·22% C, 78·02% Halogen.

2, 4, 6-Trijod-3-chlor-5-bromanisol.

(1-Methoxy-2, 4, 6-trijod-3-chlor-5-brombenzol.)

Das 2, 4, 6-Trijod-3-chlor-5-bromphenol wird mit Dimethylsulfat und 10%iger Kalilauge in der üblichen Weise bei Wasserbadtemperatur methyliert. Der Methyläther wird aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält prismatische Nadeln vom Schmelzpunkte 199°.

I. 0·2976 *g* Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne: 0·3510 *g* AgJ und 0·1632 *g* AgCl + AgBr, während sich für 0·2976 *g* C₇H₃OCIBrJ₃ 0·1645 *g* AgCl + AgBr berechnen;

II. 0·2843 *g* » » nach Baubigny und Chavanne: 0·3349 *g* AgJ und 0·1562 *g* AgCl + AgBr, während sich für 0·2843 *g* C₇H₃OCIBrJ₃ 0·1571 *g* AgCl + AgBr berechnen;

III. 0·2932 *g* » » nach Zeisel 0·1114 *g* Ag J;

IV. 0·2648 *g* » » » » 0·1001 *g* Ag J.

Gefunden: I. 63·75% J; II. 63·67% J; III. 5·02% OCH₃; IV. 4·99% OCH₃.

Berechnet für C₇H₃OCIBrJ₃: 63·55% J, 5·17% OCH₃.

2, 3, 4, 6-Tetrachlor-5-bromphenol (XIII).

(1-Oxy-2, 3, 4, 6-tetrachlor-5-brombenzol.)

10 *g* des umkrystallisierten *m*-Chlor-*m*-bromphenols löst man in Eisessig auf. Man leitet sodann unter Kühlung nach Gräbe's¹ Vorschrift durch Erhitzen von Permanganat mit Salzsäure dargestelltes mit CO₂ verdünntes Chlorgas in der drei Molen entsprechenden Menge ein. Dabei scheidet sich bereits ein beträchtlicher Teil des Tetrachlor-*m*-bromphenols als weißer voluminöser Krystallbrei aus. Zur vollständigen Ausfällung muß in viel kaltes

¹ Berichte 35; 43 und 2754 (1902).

Wasser eingegossen werden. Man saugt ab, krystallisiert aus Eisessig um und erhält kurze säulenförmige Krystalle vom F. P. 197°.

I. 3·534 *mg* Substanz lieferten 3·055 *mg* CO₂ und 0·20 *mg* H₂O;

II. 3·876 *mg* » » 2·758 *mg* Halogen.

Gefunden: I. 23·57% C, 0·63% H; II. 71·16% Halogen.

Berechnet für C₆HOCl₄Br: 23·17% C, 0·32% H, 71·36% Halogen.

Die Engländer Hamilton Mc. Combie und Persy James Ward,¹ die das 2,3,4,6-Tetrachlor-5-bromphenol, ausgehend vom *m*-Bromanilin, dargestellt haben, finden den Schmelzpunkt 192°.

M. Kohn und J. Pfeifer² haben für diese im hiesigen Laboratorium auf anderem Wege dargestellte Verbindung in Übereinstimmung mit uns den F. P. von 197° gefunden.

2, 3, 4, 6-Tetrachlor-5-bromanisöl.

(1-Methoxy-2,3,4,6-tetrachlor-5-brombenzol.)

Das 2,3,4,6-Tetrachlor-*m*-bromphenol wird wie gewöhnlich bei Wasserbadtemperatur methyliert. Das im Vakuum getrocknete Rohprodukt destilliert ganz unzersetzt bei 310 bis 313° und einem Druck von 745 *mm* über und erstarrt sofort in der Vorlage. Die destillierte Substanz wird aus Alkohol umkrystallisiert. Dünne Nadeln vom F. P. 115·5°.

I. 0·2750 *g* Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne: 0·6422 *g* AgCl + AgBr, während sich für 0·2750 *g* C₇H₃OCl₄Br 0·6445 *g* Halogensilber berechnen;

II. 0·2258 *g* » » » Zeisel 0·1663 *g* Ag J.

Gefunden: II. 9·73% OCH₃.

Berechnet für C₇H₃OCl₄Br: 9·55% OCH₃.

2, 6-Dichlor-3, 4, 5-tribromphenol (XV).

(1-Oxy-2,6-dichlor-3,4,5-tribrombenzol.)

15 *g* des umkrystallisierten 3,4,5-Tribromphenols³ löst man in 100 *cm*³ Eisessig auf, man leitet sodann unter Kühlung nach Gräbe's Vorschrift durch Erhitzen von Permanganat mit Salzsäure

¹ A. a. O.

² A. a. O.

³ Dargestellt nach M. Kohn und G. Soltesz a. a. O.

dargestelltes, mit CO_2 verdünntes Chlorgas in der 2 Molen entsprechenden Menge ein. Das Reaktionsgemisch wird dann in Wasser gegossen. Der abgeschiedene weiße Niederschlag wird abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. F. P. $223\cdot5^\circ$.

0·2619 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne: 0·5552 g $\text{AgCl} + \text{AgBr}$, während sich für 0·2619 g $\text{C}_6\text{HOCl}_2\text{Br}_3$ 0·5570 g Halogensilber berechnen.

M. Kohn und G. Dömötör¹ haben für diese auf anderem Wege dargestellte Substanz ebenfalls den Schmelzpunkt 224° gefunden.

2, 6-Dichlor-3, 4, 5-tribromanisol.

(1-Methoxy-2, 6-dichlor-3, 4, 5-tribrombenzol.)

Das 2, 6-Dichlor-3, 4, 5-tribromphenol wird in 5%iger Kalilauge gelöst, mit Dimethylsulfat übergossen und bei Wasserbadtemperatur eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Nadeln vom F. P. 145° .

I. 0·2432 g Substanz lieferten nach Baubigny und Chavanne: 0·4974 g $\text{AgCl} + \text{AgBr}$, während sich für 0·2432 g $\text{C}_7\text{H}_3\text{OCl}_2\text{Br}_3$ 0·4997 g $\text{AgCl} + \text{AgBr}$ berechnen;

II. 0·2930 g » » » Zeisel 0·1641 g AgJ .

Gefunden: II. 7·39% OCH_3 .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_3\text{OCl}_2\text{Br}_3$: 7·49% OCH_3 .

M. Kohn und G. Dömötör¹ geben ebenfalls den Schmelzpunkt 145° an.

3-Chlor-4, 5-dibromphenol (XVI).

(1-Oxy-3-chlor-4, 5-dibrombenzol.)

25 g des *m*-Chlor-*m*-bromphenols werden in 125 cm^3 Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung wird tropfenweise und unter Kühlung eine Lösung von 6 cm^3 Brom (knapp 1 Mol) in 30 cm^3 Eisessig hinzugefügt. Man läßt die dunkel gefärbte Lösung stehen, wobei man von Zeit zu Zeit den Kolben schüttelt. Nach Ablauf einer Stunde wird in 800 cm^3 Wasser gegossen. Es scheidet sich ein Öl ab. Nach längerem Stehen wird das Öl fest. Man saugt ab,

¹ A. a. O.

ent- trocknet die Substanz im Vakuum und krystallisiert schließlich aus
ann in Ligroin um, wodurch man die Substanz in Prismen vom F. P.
ird ab- 116 bis 117° erhält.

I. 3·823 *mg* Substanz lieferten 3·585 *mg* CO₂ und 0·40 *mg* H₂O;

II. 4·176 *mg* > > 2·840 *mg* Halogen.

Gefunden: I. 25·57% C, 1·17% H; II. 68·01% Halogen.

Berechnet für C₆H₃OCIBr₂: 25·15% C, 1·05% H, 68·21% Halogen.

3-Chlor-4, 5-dibromanisol.

(1-Methoxy-3-chlor-4, 5-dibrombenzol.)

Das 3-Chlor-4, 5-dibromphenol wird wie gewöhnlich mit Dimethylsulfat und 10%iger Kalilauge methyliert. Der Methyläther wird im Vakuum getrocknet. Die trockene Substanz destilliert bei 296 bis 300° und einem Druck von 746 *mm* über. Das destillierte Anisol wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Nadeln vom F. P. 72 bis 75°.

I. 0·2267 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·1766 *g* AgJ;

II. 0·2413 *g* > > > 0·1901 *g* AgJ.

Gefunden: I. 10·30% OCH₃; II. 10·41% OCH₃.

Berechnet für C₇H₅OCIBr₂: 10·33% OCH₃.

2, 6-Dinitro-3-chlor-4, 5-dibromanisol.

(1-Methoxy-2, 6-dinitro-3-chlor-4, 5-dibrombenzol.)

5 *g* des destillierten 3-Chlor-4, 5-dibromanisols werden allmählich in 50 *cm*³ rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung eingetragen. Nach vollständiger Auflösung werden 50 *cm*³ konzentrierter Schwefelsäure zugefügt und das Gemisch drei Minuten stehen gelassen. Sodann wird auf Eis gegossen, der abgeschiedene Niederschlag abgesaugt, mit 3%iger Kalilauge verrieben und schwach erwärmt, neuerlich abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und schließlich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Prismatische Nadeln vom F. P. 100 bis 101°.

0·1684 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·1020 *g* AgJ.

Gefunden: 8·02% OCH₃.

Berechnet für C₇H₃O₅N₂ClBr₂: 7·94% OCH₃.

2, 3, 6-Trichlor-4, 5-dibromphenol (XIX).

(1-Oxy-2, 3, 6-trichlor-4, 5-dibrombenzol.)

10 g des umkrystallisierten 3-Chlor-4, 5-dibromphenols werden in 80 cm³ Eisessig gelöst und sodann mit der 2 Molen entsprechenden Menge mit CO₂ verdünnten Chlors, welches nach Gräbe's Vorschrift dargestellt wird, unter guter Kühlung chloriert. Das Reaktionsgemisch wird dann in Wasser gegossen. Der abgeschiedene weiße Niederschlag wird abgesaugt, im Vakuum getrocknet und schließlich aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält Nadeln vom F. P. 204 bis 205°.

I. 3·978 mg Substanz lieferten 2·920 mg CO₂ und 0·11 mg H₂O;

II. 3·555 mg » » 2·648 mg Halogen.

Gefunden: I. 20·02% C, 0·30% H; II. 74·49% Halogen.

Berechnet für C₆HOCl₃Br₂: 20·27% C, 0·28% H; 74·94% Halogen.

2, 3, 6-Trichlor-5-bromchinon (XXII).

7 g des umkrystallisierten 2, 3, 6-Trichlor-4, 5-dibromphenols werden in 70 cm³ rauchender Salpetersäure eingetragen. Die Substanz löst sich darin glatt auf. Dann wird die Lösung eine kurze Zeit erwärmt, bis die Oxydation unter Aufsieden und Entwicklung brauner Dämpfe sich vollzogen hat. Man kühlt ab und gießt auf Eisstücke. Der abgeschiedene gelbe Niederschlag wird abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Schöne gelbe Blättchen, die bei 260° noch nicht schmelzen.

I. 3·354 mg Substanz lieferten 3·035 mg CO₂ und 0·07 mg H₂O;

II. 3·422 mg » » 2·195 mg Halogen.

Gefunden: I. 24·68% C, 0·23% H; 64·14% Halogen.

Berechnet für C₆O₂Cl₃Br: 24·8% C, 64·17% Halogen.

Diese Analysen lassen keinen Zweifel, daß hier reines Trichlorbromchinon vorliegt.

2, 6-Dijod-3-chlor-4, 5-dibromphenol (XXV).

(1-Oxy-2, 6-dijod-3-chlor-4, 5-dibrombenzol.)

24 g (2²/₃ Mole) Jod werden in ein Gemisch von 30 g Jodkalium und 30 cm³ Wasser eingetragen. Nach vollständiger Auflösung des Jods wird auf 60 cm³ mit Wasser verdünnt. Ferner werden 10 g des umkrystallisierten 3-Chlor-4, 5-dibrom-

phenols in eine 10%ige Lösung von 10 g KOH eingetragen. Zu dem entstandenen Phenolat wird die oben erwähnte Jod-jodkaliumlösung in kleinen Anteilen hinzugefügt. Dann wird schwach erwärmt und in verdünnte Schwefelsäure hineinfiltrierte. Es fällt das 2,6-Dijod-3-chlor-4,5-dibromphenol aus. Man versetzt zum Zwecke der Entfernung des freien Jods mit überschüssiger schwefeliger Säure, saugt ab, wäscht mit Wasser gründlich aus und krystallisiert aus Eisessig um.

3.751 mg Substanz lieferten 3.133 mg Halogen.

Gefunden: 83.52% Halogen.

Berechnet für $C_6HOCIBr_2J_2$: 83.46% Halogen.

Dünne prismatische Nadeln, die bei 191 bis 192° schmelzen.

Die in der Vorlesung erwähnte Methode zur Darstellung des Natriumacetats aus Natriumcarbonat ist eine sehr einfache und liefert ein sehr reines Produkt. Man lässt ein Gemisch aus Natriumcarbonat und Essigsäure in einem geschlossenen Gefäß stehen, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das Gemisch wird dann verdünnt und durch Zugabe von Wasser zur neutralen Reaktion gebracht. Nach Abdampfen des Wassers bleibt das Natriumacetat zurück.

Das Natriumacetat ist ein weißes, kristallines Pulver, das leicht löslich in Wasser ist. Es wird häufig als Puffer in der Biochemie verwendet.

Die Darstellung des Natriumacetats aus Natriumcarbonat ist eine sehr einfache und liefert ein sehr reines Produkt. Man lässt ein Gemisch aus Natriumcarbonat und Essigsäure in einem geschlossenen Gefäß stehen, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das Gemisch wird dann verdünnt und durch Zugabe von Wasser zur neutralen Reaktion gebracht. Nach Abdampfen des Wassers bleibt das Natriumacetat zurück.

Das Natriumacetat ist ein weißes, kristallines Pulver, das leicht löslich in Wasser ist. Es wird häufig als Puffer in der Biochemie verwendet.

Die Darstellung des Natriumacetats aus Natriumcarbonat ist eine sehr einfache und liefert ein sehr reines Produkt. Man lässt ein Gemisch aus Natriumcarbonat und Essigsäure in einem geschlossenen Gefäß stehen, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das Gemisch wird dann verdünnt und durch Zugabe von Wasser zur neutralen Reaktion gebracht. Nach Abdampfen des Wassers bleibt das Natriumacetat zurück.

Das Natriumacetat ist ein weißes, kristallines Pulver, das leicht löslich in Wasser ist. Es wird häufig als Puffer in der Biochemie verwendet.

Die Darstellung des Natriumacetats aus Natriumcarbonat ist eine sehr einfache und liefert ein sehr reines Produkt. Man lässt ein Gemisch aus Natriumcarbonat und Essigsäure in einem geschlossenen Gefäß stehen, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das Gemisch wird dann verdünnt und durch Zugabe von Wasser zur neutralen Reaktion gebracht. Nach Abdampfen des Wassers bleibt das Natriumacetat zurück.

Das Natriumacetat ist ein weißes, kristallines Pulver, das leicht löslich in Wasser ist. Es wird häufig als Puffer in der Biochemie verwendet.

Die Darstellung des Natriumacetats aus Natriumcarbonat ist eine sehr einfache und liefert ein sehr reines Produkt. Man lässt ein Gemisch aus Natriumcarbonat und Essigsäure in einem geschlossenen Gefäß stehen, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das Gemisch wird dann verdünnt und durch Zugabe von Wasser zur neutralen Reaktion gebracht. Nach Abdampfen des Wassers bleibt das Natriumacetat zurück.

Das Natriumacetat ist ein weißes, kristallines Pulver, das leicht löslich in Wasser ist. Es wird häufig als Puffer in der Biochemie verwendet.

Die Darstellung des Natriumacetats aus Natriumcarbonat ist eine sehr einfache und liefert ein sehr reines Produkt. Man lässt ein Gemisch aus Natriumcarbonat und Essigsäure in einem geschlossenen Gefäß stehen, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das Gemisch wird dann verdünnt und durch Zugabe von Wasser zur neutralen Reaktion gebracht. Nach Abdampfen des Wassers bleibt das Natriumacetat zurück.

Beser
besch
vollk
stellu
seiner
beige
besch
selber
Ätzka

und I
versch
die F
mung
eine
bei d
wirku
holisc
dieser
gebnis
fünf A
skopa
mayr

Wirku
fest,
wirku
Wasse
wichti
macht
Aceto
fällt.

Zur Kenntnis des Skoparins

Von

Franz Hemmelmayr d. Ä. und Josefine Strehly

Aus dem Chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1926)

Die Untersuchung des Skoparins, das von Stenhouse¹ im Besenginster aufgefunden wurde, hat schon mehrfach die Chemiker beschäftigt, ohne daß es bisher gelungen wäre, seine Konstitution vollkommen aufzuklären. Der Entdecker selbst hat außer der Darstellung auch einige wichtige Reaktionen angegeben und auf Grund seiner Elementaranalysen der Verbindung die Formel $C_{21}H_{22}O_{10}$ beigelegt. Nach Stenhouse hat sich Hlasiwets² mit dem Skoparin beschäftigt; als Hauptergebnis seiner Versuche ist die Spaltung desselben in Phlorogluzin und Protokatechusäure durch schmelzendes Ätzkali anzugeben.

Ausführliche Untersuchungen stammen von G. Goldschmiedt und F. Hemmelmayr;³ diese stellten auf Grund zahlreicher mit verschieden gereinigtem Material ausgeführten Elementaranalysen die Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$ auf, die sie durch Molekulargewichtsbestimmungen zu stützen suchten. Sie zeigten ferner, daß das Skoparin eine Methoxylgruppe enthält, bei der Acetylierung ein Hexaacetyl, bei der Benzoylierung ein Hexabenzoylskoparin liefert. Die Einwirkung von Jodäthyl und Kaliumhydroxyd auf Skoparin in alkoholischer Lösung ergab ein Monoäthylskoparin. Alle Versuche, auf diesem Wege mehr als eine Äthylgruppe einzuführen, verliefen ergebnislos. Bei der Acetylierung konnten in das Äthylskoparin aber fünf Acetylgruppen eingeführt werden. Die Darstellung eines Methylskoparins im reinen Zustande gelang Goldschmiedt und Hemmelmayr nicht.

Goldschmiedt und Hemmelmayr untersuchten ferner die Wirkung verdünnter Mineralsäure auf Skoparin. Sie stellten dabei fest, daß es kein Glukosid ist, aber bei länger dauernder Einwirkung der Säure, vermutlich unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser, in eine bräunlichgelbe pulverige Substanz übergeht. Die wichtigste Beobachtung, die Goldschmiedt und Hemmelmayr machten, ist die, daß es beim Kochen mit verdünnter Lauge in Acetovanillon $C_6H_3(OH)(O.CH_3)(CO.CH_3)$ und Phlorogluzin zerfällt. Zum Schlusse sprechen Goldschmiedt und Hemmelmayr

¹ Ann. d. Chem. u. Phys., 78, 15.

² Daselbst, 138, 190.

³ Monatshefte für Chemie, 14, 202 (1893); 15, 316 (1894).

auf Grund ihrer Untersuchungen die Vermutung aus, daß das Skoparin einen Flavonrest enthält.

Aus neuerer Zeit stammt eine Untersuchung von J. Herzig und G. Tiring,¹ die sich hauptsächlich mit der Methylierung des Skoparins beschäftigen, die ihnen durch Anwendung modernerer Methylierungsmittel auch in weitgehendem Maße gelang. So erhielten sie bei der Einwirkung von Diazomethan krystallisierte Methylderivate des Tri- und Tetramethylonorskoparins und schließlich nach der Methode von Purdie und Irvine mittels Jodmethyl und Silberoxyd sogar ein krystallisiertes weißes Oktomethylonorskoparin.

Auf Grund der analytischen Ergebnisse bei den Methylderivaten stellen Herzig und Tiring für Skoparin die Formel $C_{22}H_{22}O_{11}$ auf, die die gleichen Prozentzahlen für C und H ergibt wie die von Goldschmiedt und Hemmelmayr vorgeschlagene $C_{20}H_{20}O_{10}$; eine ganz sichere Entscheidung zwischen beiden Formeln gestatten ihre Versuche aber nicht.

Wir haben nun einige neue Versuche mit Skoparin angestellt, um womöglich etwas zur Aufklärung der verwickelten Verhältnisse beizutragen und wenigstens mit Sicherheit die Molekularformel aufzustellen.

Als Ausgangsmaterial für die nachstehend beschriebenen Versuche diente ein Präparat, das von E. Merck in Darmstadt geliefert worden war. Es zeigte die schöne gelbe Farbe und bis auf das Reduktionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung alle Eigenschaften des aus verdünntem Alkohol krystallisierten reinen Skoparins von Goldschmiedt und Hemmelmayr. Auch bei der Elementaranalyse erwies es sich als nahezu rein.

0.2620 g Substanz gaben 0.5440 g CO_2 und 0.1140 g H_2O (Aschenrückstand 0.0009 g);

gef.: C 56.60%, H 4.86%.

Mittelwert von Goldschmiedt und Hemmelmayr: C 56.90%, H 4.81%;

ber. für $(C_2H_2O)_x$: C 57.10%, H 4.76%.

Bei Beurteilung des Analysenresultates ist zu berücksichtigen, daß wie Goldschmiedt und Hemmelmayr fanden, Skoparin bei der Verbrennung sehr häufig etwas zu niedrige Kohlenstoffwerte ergibt.

Das Merck'sche Skoparin enthielt überdies eine Spur Asche; berücksichtigt man diese bei der Berechnung der Analysenwerte, so erhält man noch bessere Übereinstimmung (C 56.80%, H 4.85%).

Auffallend ist das mangelnde Reduktionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung, was auch Herzig bei seinem Präparate wahrgenommen hatte. Entweder enthielt das Skoparin von Gold-

¹ Monatshefte für Chemie, 39, 253 (1918).

schmiedt und Hemmelmayr eine kleine Beimengung reduzierender Substanz oder, was wahrscheinlicher ist, es lag wenigstens teilweise ein Isomeres vor.¹

Schwerlösliche Modifikation des Skoparins.

Zunächst wurde festzustellen versucht, ob die schon von Stenhouse beobachtete, später von Goldschmiedt und Hemmelmayr genauer untersuchte schwerlösliche Abart des Skoparins auch bei der Einwirkung anderer Alkohole als Äthylalkohol entsteht.

Zu diesem Zwecke wurden 2 g Skoparin in 250 cm³ absoluten Methylalkohol heiß gelöst und hierauf soviel Lösungsmittel abdestilliert, daß ein Teil des Skoparins ausgeschieden wurde. Wurde nun der abdestillierte Alkohol wieder zugesetzt und neuerdings gekocht, so konnte keine Lösung mehr erzielt werden. Der Schmelzpunkt der ungelöst gebliebenen Substanz, die unter dem Mikroskope Krystallschuppen erkennen ließ, lag bei 235°; Goldschmiedt und Hemmelmayr geben für ihre mittels Äthylalkohol erhaltene Substanz den gleichen Schmelzpunkt an. Die Acetylierung des schwerlöslichen Skoparins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat lieferte ein Acetylprodukt, das aus Essigäther in rein weißen, kurzen, dicken Prismen krystallisierte und sich bei 240° unter Dunkelfärbung zu zersetzen beginnt. (Schmelzpunkt des Acetylproduktes des gewöhnlichen Skoparins nach Goldschmiedt und Hemmelmayr 250°.)

Die Elementaranalyse ergab:

1. 4·128 mg Substanz gaben 1·86 mg H₂O, 8·62 mg CO₂.

Gef.: H 5·10%, C 56·90%.

2. 5·294 mg Substanz gaben 2·3 mg H₂O, 11·03 mg CO₂.

Gef.: H 4·90%, C 56·84%.

Berechnet für jedes Acetylprodukt, das sich von (C₂H₂O)_x ableitet:

H 4·80%, C 57·10%.

Eine wesentliche Änderung der Zusammensetzung konnte daher beim Kochen des Skoparins mit Alkohol nicht eingetreten sein. Ein Versuch durch lange dauerndes Kochen mit Wasser ebenfalls zur schwerlöslichen Modifikation zu gelangen, ist nicht gelungen, die nach dem Abdestillieren des Wassers erhaltene Abscheidung zeigte die gleiche Löslichkeit in Wasser wie das Ausgangsmaterial.²

¹ Ein Beobachtungsfehler ist ganz ausgeschlossen, da sowohl Goldschmiedt, der ein äußerst gewissenhafter Beobachter war, als auch ich das Reduktionsvermögen seinerzeit feststellten. Allerdings glaube ich mich zu erinnern, daß die Reduktion nicht in ganz gleicher Weise wie bei Traubenzucker auftrat (Hemmelmayr).

² Möglicherweise entsteht unter gewissen Umständen aber doch auch beim Kochen mit Wasser ein derartiges Isomeres, da Stenhouse behauptet, auch aus

Metallsubstitutionsprodukte des Skoparins.

a) Kaliumsubstitutionsprodukt.

Goldschmiedt und Hemmelmayr hatten festgestellt, daß beim Kochen von Skoparin mit Bariumcarbonat Wasserstoff durch Barium ersetzt wird, und sie haben auch eine Verbindung analysiert, der sie die Formel $(C_{20}H_{19}O_{10})_2Ba + 2H_2O$ beilegten. Auch beobachteten sie, daß beim Übersättigen einer alkoholischen Skoparinlösung mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge eine scheinbar krystallinische Verbindung ausgeschieden wird, die beim Waschen mit Alkohol in Lösung geht. Näher untersucht haben sie diese Verbindung nicht. Wir haben nun gelegentlich eines Spaltungsversuches des Skoparins mit alkoholischer Kalilauge in der Siedehitze ebenfalls die Ausscheidung eines orangegelben Niederschlages beobachtet, der bei der Zersetzung mit Säure wieder unverändertes Skoparin lieferte.

Eine Kaliumbestimmung des scharf abgesaugten, auf der Pumpe mit etwas Alkohol gewaschenen und dann im Vakuum getrockneten Niederschlages ergab:

0·1866 g Substanz gaben 0·1085 g K_2SO_4 .

Gef.: K 26·10%.

Es wurde nun die Herstellung der Kaliumverbindung in der Weise vorgenommen, daß 0·5 g Skoparin in 10 cm³ 40prozentiger Kalilauge gelöst und hierauf absoluter Alkohol zugesetzt und schwach erwärmt wurde. Der beim Erwärmen entstandene orangegelbe Niederschlag wurde abgesaugt, behufs Vermeidung einer Zersetzung auf der Pumpe mit nicht zu großen Mengen Alkohol gewaschen und nach längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure und gebranntem Kalk analysiert.

0·2500 g Substanz gaben 0·1601 g K_2SO_4 ; gef. K 26·84%.

0·2015 g „ verloren bei 100° 0·0203 g an Gewicht; gef. Gewichtsverlust 10·10%.

0·1774 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·1444 g H_2SO_4 ; gef. K 36·50%.

Nun wurde die Kaliumverbindung in der Kälte hergestellt, indem die Lösung von Skoparin in konzentrierter Kalilauge mit soviel Alkohol versetzt wurde, daß ein reichlicher Niederschlag entstand, der wie früher abgesaugt, gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

0·2903 g Substanz verloren bei 110° 0·0333 g an Gewicht;
gef.: Gewichtsverlust 11·10%.

Wasser krystallisiertes Skoparin erhalten zu haben, was Goldschmiedt und Hemmelmayr trotz mehrfacher darauf hinzielender Versuche nicht gelungen ist.

0·2570 g bei 110° getrocknete Substanz gaben 0·2110 g K_2SO_4 ;
gef.: K 36·80%.

Da der Kaliumverbindung sowohl Alkohol als Wasser anhaftet, kann aus den Gewichtsverlusten beim Trocknen kein Schluß auf Krystallwasser gezogen werden. Auch aus den Kaliumbestimmungen müssen Schlüsse mit besonderer Vorsicht gezogen werden, da nicht mit Sicherheit für die absolute Reinheit der Substanz verbürgt werden kann. Es kann aber doch das eine sicher behauptet werden, daß nicht weniger OH-Gruppen vorhanden sein können, als sich aus dem Kaliumgehalt berechnen lassen. Die Theorie erfordert nun für:

$C_{20}H_{11}O_{10}K_6$36·10% K	$C_{20}H_{13}O_{10}K_7$39·60% K
$C_{22}H_{16}O_{11}K_6$33·9 K	$C_{22}H_{15}O_{11}K_7$37·5 K.

Es geht also auch aus diesen Versuchen hervor, daß mindestens sechs Hydroxylgruppen vorhanden sind. Berücksichtigt man, daß die Kaliumbestimmung jedenfalls zu niedrige Werte liefert, da beim Waschen mit Alkohol, auch wenn es mit größter Vorsicht vorgenommen wird, etwas Kalium abgespalten wird, so hat die Formel $C_{22}H_{25}O_{11}K_7$ und somit auch die Formel $C_{22}H_{22}O_{11}$ für das Skoparin die größte Wahrscheinlichkeit für sich.

b) Natriumsubstitutionsprodukt des Skoparins.

1 g metallisches Natrium wurde in absolutem Alkohol gelöst und hiezu eine alkoholische Lösung von 1 g Skoparin gesetzt. Die entstandene orangegelbe Ausscheidung wurde nach längerem Stehen in der Kälte abgesaugt und im übrigen wie die entsprechende Kaliumverbindung des Skoparins behandelt.

Bei der Analyse ergab sich folgendes:

0·1993 g im Vakuum über Schwefelsäure und gebranntem Kalk getrocknete Substanz verloren bei 100° 0·0176 g an Gewicht;

gef.: Gewichtsverlust 8·760%.

0·1817 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0·1140 g Na_2SO_4 ;

gef.: Na 20·30%.

Nun wurde die Natriumverbindung noch auf folgende Weise hergestellt. 0·5 g Skoparin wurden mit 40prozentiger kalter Natronlauge versetzt und da in der Kälte keine Lösung eintrat, längere Zeit gelinde erwärmt, dann die erhaltene Lösung mit absolutem Alkohol versetzt und geschüttelt, wodurch ein orangegelber Niederschlag zur Ausscheidung kam.

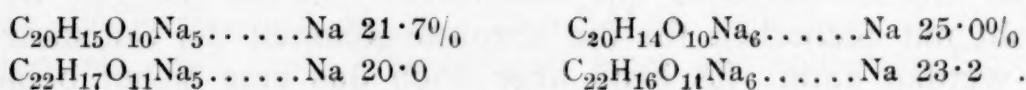
0·3060 g dieses Niederschlages, die im Vakuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknet worden waren, verloren bei 110° 0·0145 g an Gewicht;

gef.: Gewichtsverlust 4·70%.

0.2899 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0.1848 g Na_2SO_4 ;
gef.: Na 20.60%.

Es zeigten demnach die auf verschiedene Weise hergestellten Verbindungen nahezu den gleichen Natriumgehalt.

Die Theorie erfordert für:

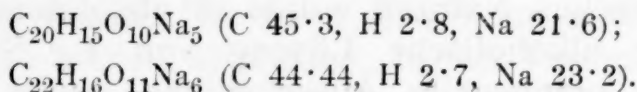


Eine Entscheidung, welche der durch diese Formeln ausgedrückten Verbindungen vorlag, konnte auf Grund des Analysenergebnisses nicht getroffen werden; jedenfalls steht aber fest, daß das Natrium nur eine um 1 kleinere Zahl von Wasserstoffatomen im Skoparin ersetzen kann als das Kalium.

Eine vollständige Elementaranalyse der zuletzt beschriebenen Verbindung zeigt auch, daß selbst das kurz dauernde Waschen mit Alkohol zur Abspaltung von Natrium führt, denn nur so kann wohl der höhere Wasserstoff- und kleinere Natriumwert gedeutet werden.

0.2871 g bei 110° getrocknete Substanz gaben 0.5332 g CO_2 (einschließlich der aus dem zurückgebliebenen Natriumcarbonat durch Kaliumbichromat ausgetriebenen), 0.0941 g H_2O und 0.1380 g Na_2CO_3 ;
gef.: C 45.40%, H 3.60%, Na 20.90%.

Die beiden in erster Linie in Betracht kommenden theoretischen Formeln würden erfordern:



c) Bariumsubstitutionsprodukt des Skoparins.

1. 0.5 g in heißem Wasser gelöstes Skoparin wurden mit 30 cm^3 Barytwasser versetzt, die Lösung im Vakuumexsikkator eindunsten gelassen bis sich eine gelbe Ausscheidung gebildet hatte, diese abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen.

0.2580 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 0.1518 g BaSO_4 ;
gef.: Ba 36.10%.

2. 0.25 g Skoparin 1 Stunde mit Barytwasser am Rückflußkühler gekocht, der dabei erhaltene gelbe Niederschlag abgesaugt und mit etwas Alkohol gewaschen.

0.1270 g bei 110° getrocknete Substanz gaben 0.0778 g BaSO_4 ;
gef.: Ba 35.80%.

Theoretisch erfordern:



Es können also durch Barium höchstens 4 Wasserstoffatome des Skoparins ersetzt werden. Daß die Übereinstimmung der Werte hier jedenfalls eine viel schlechtere ist, ist auf die größere Zersetzlichkeit der Bariumverbindung zurückzuführen.

Methylierungsversuche des Skoparins mit Dimethylsulfat.

Herzig und Tiring hatten Diazomethan und Methyljodid und Silberoxyd zur Methylierung des Skoparins verwendet. Die ausgezeichnete Eignung des weit billigeren und auch bequemer zu handhabenden Dimethylsulfats zu Methylierungen legte den Gedanken nahe, auch bei Skoparin seine Anwendung zu versuchen.

Es ist nun sehr bemerkenswert, daß dieser Versuch im wesentlichen gescheitert ist, trotzdem unter den verschiedensten Bedingungen gearbeitet wurde; selbst die Anwendung der trockenen Kaliumverbindung des Skoparins ergab kein befriedigendes Resultat.

Ich will daher nur einen Versuch beschreiben, der, wenn auch in kleiner Ausbeute, ein faßbares Methylderivat geliefert hatte.

2 g Skoparin wurden in 40prozentiger Natronlauge gelöst und unter Schütteln abwechselnd Dimethylsulfat und Lauge zugesetzt, bis ein großer Überschuß des ersteren vorhanden war. Nach mehrtägigem Stehen zeigte sich eine geringe Menge einer nahezu weißen, gallertartigen Fällung, die abfiltriert wurde. Sie löste sich leicht in Methylalkohol und schied sich aus dieser Lösung beim Verdunsten des Lösungsmittels allmählich aus. Schmelzpunkt 108° .

Eine Methoxylbestimmung nach Pregl ergab:

3.183 mg Substanz gaben 9.289 mg AgJ;
gef.: OCH_3 38.55%.

Dieses Resultat ist insofern bemerkenswert als Herzig und Tiring bei der Methylierung mit Diazomethan als höchsten Methoxylgehalt 30% beobachtet hatten, während durch Silberoxyd und Methyljodid ein Oktomethylonorskoparin mit etwas über 44% Methoxyl erhalten werden konnte. Unser Wert liegt also in der Mitte. Leider war es nicht möglich, größere Mengen der Verbindung zu erhalten; auch gelang es nicht, neben dieser auch noch andere Verbindungen aus dem Reaktionsprodukt abzuscheiden.

Die Anwendung von Diäthylsulfat an Stelle der Methylverbindung führte zu keinem brauchbaren Ergebnis.

Einführung von Säureradikalen in das Skoparin.

Die Schwierigkeiten, die sich bei der Feststellung der Zahl der Acetylgruppen im Acetylskoparin ergaben, ließen es geboten erscheinen, auch die Einführung anderer Säureradikale zu versuchen. Goldschmiedt und Hemmelmayr haben aus dieser Erwägung heraus ein Benzoylskoparin hergestellt, das nach dem Ergebnis der

Analyse sechs Benzoylgruppen enthält; es möge dabei nicht unerwähnt bleiben, daß dies sowohl unter Zugrundelegung der Skoparinformel $C_{20}H_{20}O_{10}$ wie $C_{22}H_{22}O_{11}$ zutrifft. Das Benzoylskoparin zeigt noch gelbe Farbe, während Acetylskoparin rein weiß ist; vermutlich sind also in der Benzoylverbindung noch nicht alle Hydroxylwasserstoffatome esterifiziert. Es erschien deshalb und auch mit Rücksicht auf die amorphe Beschaffenheit der Benzoylverbindung anstrebenswert, auch noch andere Säureradikale einzuführen, wobei zuerst an halogensubstituierte Säuren gedacht wurde.

Versuche unter Anwendung von Chloracetylchlorid.

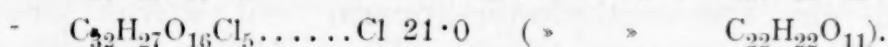
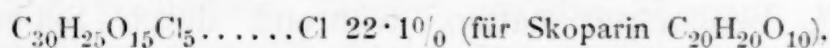
Da die Schotten-Baumann'sche Methode zur Einführung von Säureradikalen hier keine brauchbaren Resultate ergab, wurde die direkte Einwirkung von Chloracetylchlorid versucht.

2 g Skoparin wurden mit 20 g Chloracetylchlorid 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Skoparin geht dabei in Lösung, doch scheidet sich bei längerem Kochen allmählich ein dunkelgrüner Niederschlag aus. Nach dem Erkalten wurde mit 400 cm^3 Wasser versetzt, wodurch eine beträchtliche Menge eines grünlichen Niederschlages ausfiel. Er wurde abfiltriert, mit Wasser gut verrieben, nochmals filtriert und dann in heißem Alkohol gelöst; beim Erkalten schied sich eine hellgrün gefärbte Substanz aus und aus dem Filtrat hievon, durch Zugabe von Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure, gelbe Flocken.

Beide Ausscheidungen wurden analysiert.

- I. 0.1765 g Substanz gaben 0.1525 g AgCl; gef.: Cl 21.40%.
 II. 0.2960 g » » 0.2630 g AgCl; » Cl 22.00%.

Pentachloracetylskoparin würde verlangen:



Es scheint also eine Pentachloracetylverbindung entstanden zu sein. Daß noch mindestens eine freie Hydroxylgruppe vorhanden ist, geht schon daraus hervor, daß die Verbindung sich in Kalilauge mit intensiv gelber Farbe löst; aus dieser Lösung scheidet sie sich beim Ansäuern in rotbraunen Flocken aus. Sodalösung färbt sich beim Schütteln damit gelb, ebenso nimmt Wasser beim Kochen mit der Substanz gelbe Farbe an. Lange dauerndes Kochen mit Wasser führt Verharzung herbei. Andere Versuche, vollständige Esterifizierung des Skoparins mit Chloressigsäure zu erreichen, schlugen durchwegs fehl.

¹ Für ein Heptabenzoylskoparin, das sich von dieser Formel ableitet, ist der Kohlenstoffgehalt um 0.70% zu klein.

Erwähnt werde nur noch, daß auch die Anwendung von Chloressigsäureanhydrid versucht wurde, da Ingenieur Hillbrand auf Veranlassung des einen von uns (H.) festgestellt hatte, daß Salizylsäure dadurch leicht in die Chloracetylverbindung übergeführt werden kann. Es gelang auch beim Skoparin unter Anwendung des Chloressigsäureanhydrids scheinbar Chloracetylgruppen einzuführen, doch war die Reaktion keine vollständige (das Reaktionsprodukt enthielt im günstigsten Falle 14·4% Chlor, während der Eintritt von sechs Chloracetylgruppen über 24% Chlor erfordern würde) und auch von unerfreulichen Nebenreaktionen, die zur Bildung dunkelgefärbter Produkte führten, begleitet.

Versuche mit Brompropionylbromid und *p*-Brombenzoylchlorid verliefen ebenfalls ohne brauchbare Resultate zu liefern.

Bezüglich der Reaktion zwischen Skoparin und *p*-Brombenzoylchlorid sind einige Worte zu sagen.

Wird die Acylierung des Skoparins mit *p*-Brombenzoylchlorid in Pyridinlösung bei Wasserbadtemperatur unter Vermeidung eines großen Überschusses an Säurechlorid durchgeführt, so erhält man Produkte, die sowohl durch ihren Bromgehalt, als auch die Löslichkeit in Kalilauge zu erkennen geben, daß nicht alle Hydroxylgruppen des Skoparins esterifiziert wurden.

Nimmt man aber einen großen Überschuß an *p*-Brombenzoylchlorid, so bildet sich eine so große Menge von *p*-Brombenzoesäureanhydrid, daß dadurch die Isolierung des nebenbei gebildeten *p*-Brombenzoylskoparins unmöglich gemacht wird.

Esterifizierungsversuche mit Anisoylchlorid.

Die Einführung des Radikals der Anissäure schien besonders gut zur Aufklärung der Zahl der vorhandenen Hydroxylgruppen geeignet, da die Unterschiede im Methoxylgehalt bei den einzelnen in Betracht kommenden Verbindungen so groß sind, daß entsprechende Schlüsse mit einiger Sicherheit gezogen werden können.

2 g Skoparin wurden in 6 cm³ Pyridin unter Erwärmen am Wasserbade gelöst. Nach dem Erkalten wurden 10 g Anisoylchlorid langsam eingetragen; es löste sich unter Erwärmung allmählich auf. Nun wurde noch etwas Pyridin zugesetzt und 1 Stunde am Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten entsteht ein wenig eines weißen Niederschlages (A), der in Sodalösung unlöslich ist und sich aus verdünntem heißem Alkohol mit rein weißer Farbe ausscheidet; sein Schmelzpunkt liegt bei 140°.¹

Die von (A) abfiltrierte Lösung wurde mit Wasser unter Zusatz von etwas Soda verdünnt und der dadurch ausfallende weiße

¹ Von einer näheren Untersuchung wurde der geringen Menge wegen abgesehen. Nach orientierenden Versuchen zu schließen, dürfte er wesentlich dasselbe sein wie das Hauptreaktionsprodukt.

Niederschlag (B) wiederholt aus heißem verdünntem Alkohol umkrystallisiert; er kann als das Hauptreaktionsprodukt bezeichnet werden. Sein Schmelzpunkt blieb nach mehrmaligem Umkrystallisieren unveränderlich bei 135° . Aus dem Filtrat von B fiel beim Ansäuern etwas Anissäure aus (Schmelzpunkt 179°).

Die Substanz B färbt Sodalösung bei längerem Kochen gelb, ohne sich merklich zu lösen. Sie löst sich aber beim Kochen mit Kalilauge allmählich vollständig mit gelber Farbe auf.

Die Analyse ergab folgende Werte:

4.386 mg Substanz gaben 1.85 mg H_2O , 10.67 mg CO_2 ;

gef.: H 4.70%, C 66.40%.

0.2154 g Substanz gaben nach Zeisel 0.2733 g AgJ;

gef.: O. CH_3 16.80%.

Die Theorie erfordert unter Zugrundelegung der Skoparinformel $C_{20}H_{20}O_{10}$:

Für den Eintritt von 5 Anisoyl: (C 66.05, H 4.6, O. CH_3 17.10%); für 6 Anisoyl (C 66.7, H 4.6, O. CH_3 17.70%); für 7 Anisoyl (C 67.2, H 4.6, O. CH_3 18.30%).

Von $C_{22}H_{22}O_{11}$:

Für den Eintritt von 5 Anisoyl: (C 65.7, H 4.6, O. CH_3 16.40%); für 6 Anisoyl (C 66.4, H 4.6, O. CH_3 17.10%); für 7 Anisoyl (C 66.85, H 4.6, O. CH_3 17.70%).

Zunächst ergibt sich als sicherstehend, daß unter Zugrundelegung jeder der beiden Formeln mindestens 6 Anisoylradikale eingetreten sein müssen. Bei Annahme eines Hexaanisoylskoparins ist in jeder Hinsicht die beste Übereinstimmung bei Annahme der Formel $C_{22}H_{22}O_{11}$ für das Skoparin vorhanden. Ausgeschlossen können aber auch ein Hexaanisoylskoparin, das sich von $C_{20}H_{20}O_{10}$ ableitet und ein Heptaanisoylskoparin, für das $C_{22}H_{22}O_{11}$ die Grundlage bildet, nicht werden, da insbesondere die Methoxylbestimmung bei Skoparin und seinen Derivaten manchmal etwas zu niedrige Werte ergibt.

Einwirkung von verdünnten Säuren auf Skoparin bei Siedetemperatur.

a) Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure.

Goldschmiedt und Hemmelmayr hatten durch mehrstündiges Kochen von Skoparin mit 10prozentiger, beziehungsweise 20prozentiger Schwefelsäure ein bräunlichgelbes, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver erhalten, das seiner Zusammensetzung nach anscheinend durch Abspaltung von 2 Molekülen Wasser entstanden war. Wir haben diese Versuche wiederholt, um eventuell näheres über diese Substanz feststellen zu können.

2 g Skoparin wurden in 500 cm^3 10prozentiger Schwefelsäure in der Hitze gelöst und hierauf 40 Stunden am Rückflußkühler

gekocht. Es schied sich ein bräunlicher Niederschlag aus, der abfiltriert und hierauf noch eine Stunde mit 1 l Wasser gekocht wurde, um etwa noch vorhandenes unverändertes Skoparin in Lösung zu bringen; die Substanz wog nach dem Trocknen 0.7 g.

Das schwefelsaure Filtrat von diesem Niederschlag wurde mit 15 cm³ konzentrierter Schwefelsäure versetzt und neuerdings 5 Stunden gekocht, wobei keine Ausscheidung mehr eintrat; beim Erkalten schied sich eine Gallerte, analog wie bei einer gewöhnlichen Skoparinlösung aus. Nach Abfiltrieren dieser Gallerte wurde die Schwefelsäure genau mit Bariumcarbonat neutralisiert, auf ein kleines Volumen eingedampft, von der ausgeschiedenen Bariumverbindung des Skoparins abfiltriert und sorgfältig auf die Anwesenheit eines Zuckers geprüft. Die Prüfung fiel auch diesmal vollkommen negativ aus, so daß wohl als sicher angenommen werden kann, daß das Skoparin kein Glukosid ist.

Die beim Kochen mit Schwefelsäure entstandene braungelbe unlösliche Ausscheidung wurde nun mit einer größeren Menge Alkohol gekocht, wodurch nur ein sehr kleiner Teil in Lösung ging. Die ungelöst gebliebene Substanz ergab bei der Analyse folgende Werte:

I. 5.735 mg Substanz gaben 2.47 mg H₂O, 11.95 mg CO₂.

II. 3.127 mg » » 1.34 mg H₂O, 6.50 mg CO₂.

Gef.: I. H 4.80%, C 56.80%;

II. H 4.8 , C 56.7 .

Die Analyse deutet demnach auf unverändertes Skoparin hin, wenn auch die Kohlenstoffzahl nicht gerade sehr genaue Übereinstimmung mit der theoretisch verlangten (57.1) zeigt.

Bemerkenswert ist, daß die Substanz Fehling'sche Lösung kräftig reduziert.

Durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde ein Acetylprodukt erhalten, das aus der heißen alkoholischen Lösung mit brauner Farbe ausfiel und bei 196° schmolz; aus der Mutterlauge wurde durch Wasser eine Ausscheidung erhalten, die aus heißem Alkohol als hellbrauner Niederschlag vom Schmelzpunkt 205° sich abschied.

Trotzdem die Substanz nicht krystallisiert erhalten werden konnte, es also fraglich ist, ob sie einheitliche Zusammensetzung besitzt, wurde doch zur beiläufigen Orientierung eine Analyse und eine Acetylbestimmung vorgenommen.

5.445 mg Substanz gaben 2.34 mg H₂O, 11.27 mg CO₂;

gef.: 56.50% C, 4.80% H.

Jedes sich von Skoparin ableitendes Acetylprodukt enthält:

C.....57.10%, H.....4.80%.

Mikroacetylbestimmungen ergaben voneinander stark abweichende Werte, so daß sie keine Grundlage für weitergehende Schlüsse bilden können; jedenfalls steht aber fest, daß ein Acetylprodukt vorlag. Da sich die Substanz beim Stehen in Kalilauge löst, war die Acetylierung jedenfalls keine vollständige.

Als Ergebnis unseres Versuches über die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf das Skoparin kann somit angegeben werden, daß jedenfalls eine weitgehende Änderung im Skoparinmolekül nicht stattgefunden haben kann, insbesondere auch nicht die von Goldschmiedt und Hemmelmayr beobachtete Abspaltung von 2 Molekülen Wasser, da sonst erheblich höhere Kohlenstoff- und niedrigere Wasserstoffwerte hätten gefunden werden müssen.

Auffallend ist, daß unser Reaktionsprodukt ebenso wie das von Goldschmiedt und Hemmelmayr Fehling'sche Lösung reduziert, während unser Skoparin dies nicht tut. Bei einem zweiten Versuche wurden 4 g Skoparin mit 2 l 10prozentiger Schwefelsäure (also der doppelten Säuremenge wie früher) 40 Stunden gekocht und der ausgeschiedene braune Niederschlag ohne weitere Reinigung mit Alkohol analysiert.

- I. 5·209 mg Substanz gaben 2·18 mg H₂O, 11·16 mg CO₂.
II. 4·302 mg » » 1·74 mg H₂O, 9·21 mg CO₂.

Gef.: I. C 58·4, H 4·70%. II. C 58·4, H 4·50%.

Es war demnach der Kohlenstoffgehalt dieses Mal etwas größer, der Wasserstoffgehalt etwas kleiner geworden als das erste Mal; die Zahlen erreichen aber lange noch nicht die von Goldschmiedt und Hemmelmayr gefundenen Werte (C 62·44, H 3·8).

Einwirkung von verdünnter Salzsäure bei Siedetemperatur.

Goldschmiedt und Hemmelmayr hatten beim Kochen von Skoparin mit verdünnter Salzsäure dasselbe Produkt erhalten wie beim Kochen mit Schwefelsäure. Mit Rücksicht auf das verschiedene Ergebnis unserer Versuche mit Schwefelsäure haben wir auch die Einwirkung verdünnter Salzsäure untersucht.

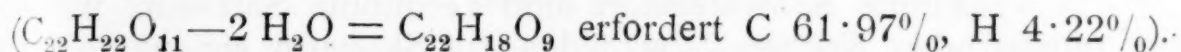
2 g Skoparin wurden in 1 l 9prozentiger Salzsäure gelöst und die Lösung 30 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es konnten nach dieser Zeit 1·5 g eines braunen Niederschlages abfiltriert werden, dessen Schmelzpunkt unscharf bei 240° lag.

Eine Analyse ergab:

- 4·328 mg Substanz gaben 1·62 mg H₂O, 9·81 mg CO₂;
gef.: H 4·20%, C 61·82%.

Diese Zahlen weichen also nur sehr wenig von denen ab, die Goldschmiedt und Hemmelmayr erhalten haben (H 4·15, C 62·36), die Reduktionsprodukte dürften also identisch sein.

Erwähnt sei noch, daß die Annahme Goldschmiedts und Hemmelmayrs, daß beim Kochen mit verdünnter Salzsäure 2 Moleküle Wasser aus dem Skoparin abgespalten werden, auch mit der Formel Herzigs vereinbar ist, ja soweit es unsere Analysenwerte betrifft, sogar bessere Übereinstimmung vorhanden ist



Auch die mit Salzsäure erhaltene Substanz wurde wie früher acetyliert; dabei wurde ein braunes Acetylprodukt vom Schmelzpunkt 210° erhalten, das bei der Analyse folgende Werte gab:

4.99 mg Substanz gaben 2.05 mg H_2O , 11.06 mg CO_2 ;

gef.: H 4.60%, C 60.45%.

Der Kohlenstoffwert weicht demnach ziemlich stark von dem für Acetylskoparin geforderten ab.

Legt man die Formel $C_{22}H_{22}O_{11}$ für Skoparin zugrunde, so erhielte man für Acetylderivate einer Verbindung, die daraus durch Abspaltung zweier Moleküle Wasser entstanden ist, folgende Werte:

$C_{28}H_{24}O_{12}$ (Triacetylverb.):	$C_{30}H_{26}O_{13}$ (Tetraacetylverb.):	$C_{32}H_{28}O_{14}$ (Pentaacetylverb.):
H 4.34%	H 4.37%	H 4.40%
C 60.86	C 60.60	C 60.37

Es ist demnach mindestens sehr wahrscheinlich, daß tatsächlich durch die Wirkung der verdünnten Salzsäure 2 Moleküle Wasser aus dem Skoparin abgespalten wurden; welches Acetylprodukt tatsächlich vorlag, läßt sich bei der Ähnlichkeit der Analysenwerte natürlich nicht entscheiden.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Die schwerlösliche Abart des Skoparins entsteht auch beim andauernden Erhitzen mit Methylalkohol.
2. Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge, beziehungsweise Natronlauge auf Skoparin können Metallsubstitutionsprodukte desselben in festem Zustande ausgeschieden werden. Das Kalium vermag dabei um 1 Wasserstoffatom mehr zu ersetzen als das Natrium. Durch Einwirkung von Bariumhydroxyd werden im günstigsten Falle 4 Wasserstoffatome des Skoparins ersetzt.
3. Vollständiger Ersatz der Hydroxylwasserstoffe des Skoparins durch Methyl oder Äthyl gelang durch die übliche Behandlung mit Dimethyl- beziehungsweise Diäthylsulfat nicht.
4. Der vollständige Ersatz der Hydroxylwasserstoffatome durch Säureradikale analog wie bei der gewöhnlichen Acetylierung gelang nur bei Anwendung von Anisoylchlorid in Pyridinlösung. Durch Chloracetylchlorid und *p*-Brombenzoylchlorid fand nur

teilweise Acylierung statt, trotzdem mit Überschuß der Chloride gearbeitet wurde. Bei sehr großem Überschuß von *p*-Brombenzoylchlorid in Pyridinlösung wurde voraussichtlich vollständige Acylierung erzielt, doch machte das reichlich nebenbei gebildete *p*-Brombenzoesäureanhydrid die Isolierung des *p*-Brombenzoylskoparins unmöglich.

5. Verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Salzsäure wirkten bei andauerndem Kochen verschieden auf Skoparin ein, wenn auch das Aussehen der Reaktionsprodukte sehr ähnlich war.

Schwefelsäure bildet scheinbar zuerst ein isomeres Skoparin, worauf allmählich Wasserabspaltung erfolgt; eine so weitgehende Veränderung, wie sie seinerzeit von Goldschmiedt und Hemmelmayr beobachtet worden war, konnte nicht konstatiert werden.

Salzsäure verhielt sich hingegen dem Skoparin gegenüber ganz in der seinerzeit von Goldschmiedt und Hemmelmayr beobachteten Weise und es konnte mit großer Sicherheit bewiesen werden, daß die Veränderung tatsächlich auf der Abspaltung zweier Moleküle Wasser beruht.

6. Alle Resultate, auch die alten Versuchsergebnisse von Goldschmiedt und Hemmelmayr, lassen sich sowohl unter Zugrundelegung der von diesen Chemikern aufgestellten Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$ als auch der von Herzig vorgeschlagenen $C_{22}H_{22}O_{11}$ deuten. Da die Übereinstimmung aber bei Annahme der letzteren Formel fast immer eine bessere¹ ist, die Analysen des Oktomethylo-norskoparins sie sogar direkt fordern, muß sie als richtiger Ausdruck des Skoparinmoleküls angesehen werden. Es folgt dann in Übereinstimmung aller gewonnenen Resultate, daß das Skoparinmolekül sieben Hydroxylgruppen enthält.

¹ So verlangt Heptaacetylskoparin unter Zugrundelegung dieser Formel 39·80% Acetyl, während Goldschmiedt und Hemmelmayr 40·60% fanden; das Monoäthylskoparin von Goldschmiedt und Hemmelmayr verlangt C 58·80%, H 5·30%; gefunden wurden C 58·90%, H 5·60%. Auch die Methoxylbestimmungen von Goldschmiedt und Hemmelmayr stimmen weit besser auf die Formel $C_{22}H_{22}O_{11}$. Der größte Unterschied ist im Molekulargewicht vorhanden, doch sind gerade diese Bestimmungen gewiß nicht sehr genau, was einerseits durch die geringe Löslichkeit des Skoparins, anderseits durch den schon von Goldschmiedt und Hemmelmayr hervorgehobenen Umstand verursacht wurde, daß das Skoparin zum Teil mit den Lösungsmitteln in Reaktion tritt.

von
groß
Redu
konn
von
 α -Py
mit
 α -Ch
Erhit
Jedo
gesät
bedu
säure
die l
erhal
katal
Propy
Synt
Diese
kular
zum
zu ra
die
Rasch
durch
 α -Py
Lösun
erwar
eine
pyrid

Über eine neue Koniinsynthese

Von
Georg Koller

Aus dem II. chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1926)

Das Koniin, das Hauptalkaloid des Schierlings, wurde bereits von Ladenburg¹ synthetisch erhalten. Dieser Autor gewann mit großen Schwierigkeiten das α -Propenylpyridin, welches er durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in *raz.*-Koniin überführen konnte. Besser zugänglich wurde das Koniin durch die Synthese von Löffler und Kaim,² die Pikolin und Azetaldehyd zum α -Pyridyl⁽¹⁾-propan⁽²⁾-ol kondensierten und dieses durch Erhitzen mit starker Salzsäure in ein Gemisch von α -Propenylpyridin und α -Chlorpropylpyridin überführten. Dieses Gemisch ließ sich durch Erhitzen mit Natrium und Alkohol zu *raz.*-Koniin reduzieren. Jedoch wurde hierbei das Propenylpyridin nicht zur Gänze in den gesättigten Körper umgewandelt. Um dieses Ziel zu erreichen, bedurfte es einer umständlichen Nachbehandlung mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor. Hess und Weltzien³ modifizierten die letztgenannte Methode in der Weise, daß sie das nach Löffler erhaltene Gemisch von Propenylpyridin und α -Chlorpropylpyridin katalytisch mit Wasserstoff hydrierten und das so gewonnene Propylpyridin mit Natrium und Alkohol reduzierten. Eine weitere Synthese endlich wurde von Engler und Bauer⁴ durchgeführt. Diese Forscher gelangten durch trockene Destillation eines molekularen Gemisches von pikolinsaurem und propionsaurem Kalzium zum Äthyl- α -pyridylketon, welches sich mit Natrium und Alkohol zu *raz.*-Koniin reduzieren ließ. Trotz dieser Untersuchungen bleibt die Koniinsynthese eine langwierige und zeitraubende Arbeit. Rascher gelangte ich in der folgenden Weise zum Ziel: Das durch Kondensation von α -Pikolin mit Chloral leicht erhältliche α -Pyridyl- γ -trichlor- β -oxypropan⁵ wurde in alkoholisch wässriger Lösung der Reduktion mit Zinkstaub unterworfen. Anstatt des erwarteten Pyridylpropanols konnte in zufriedenstellender Ausbeute eine ungesättigte Base erhalten werden, die sich mit dem α -Propenylpyridin Ladenburg's identisch erwies.

¹ Ber. 19, 439, 2578; 22, 1403; 27, 858, 3062; 28, 163, 1991; 30, 485; Ann. 247, 86.

² Ber. 42, 94.

³ Ber. 53, 139.

⁴ Ber. 24, 2530; 27, 1775.

⁵ A. Einhorn, Ann. 265, 208.

Als Wasser abspaltendes Agens dürfte sich das bei der Reduktion sich bildende Zinkchlorid betätigen. Dieser Stoff wurde der katalytischen Reduktion unterworfen. Eine totale Hydrierung des Pyridinringes konnte auf diese Weise nicht erzielt werden, was mit den Angaben von Hess und Weltzien in Einklang steht. Diese partiell hydrierte Base wurde nach Ladenburg reduziert und so ein razemisches sekundäres Amin erhalten, dessen *d*-Komponente mit natürlichem Koniin identisch war.

Experimenteller Teil.

α -Pyridyl- β -oxy- γ -trichlorpropan.

Die Kondensation von Pikolin und Chloral wurde nach den Angaben von A. Einhorn in Amylazetat vorgenommen. Da jedoch die Reinigung des Kondensationsproduktes Schwierigkeiten machte, wurde in folgender Weise verfahren.

70 cm^3 technisches *a*-Pikolin (Kp. 129 bis 131°) wurde mit 62 cm^3 Chloral (Kahlbaum) in 250 cm^3 Amylazetat kondensiert. Nach dem Erkalten wird das Amylazetat abgegossen und mit 125 cm^3 konzentrierter Salzsäure in 1000 cm^3 Wasser portionenweise ausgeschüttelt. Das im Kolben verbleibende Harz wurde ebenfalls mit 50 cm^3 Salzsäure in 200 cm^3 Wasser heiß ausgezogen. Es ist nicht tunlich, beide Salzsäureauszüge zu vereinigen, da im folgenden der Auszug des Harzrückstandes infolge feinverteilter Harzteilchen schwer auszuäthern ist. Die Lösungen der Chlorhydrate werden filtriert, mit Soda schwach alkalisiert und das sich abscheidende Öl mit Äther aufgenommen. Die vereinigten Ätherauszüge hinterlassen beim Abdestillieren des Äthers einen braunen Syrup. Um leicht flüchtige Basen zu entfernen, wird im Vakuum solange auf 100° erhitzt, bis kein Pikolin mehr in die Vorlage geht. Das zurückbleibende Öl wird neuerlich in 500 cm^3 Wasser und der hinreichenden Menge Salzsäure gelöst und nach dem vorsichtigen Alkalisieren mit Soda neuerdings mit Äther aufgenommen. Letzterer wird zum Großteil abdestilliert. Das zurückbleibende Öl erstarrt fast zur Gänze krystallinisch, besonders auf Animpfen mit Spuren der Base. Nach längerem Stehen wird der Krystallbrei abgesaugt und von öligen Beimengungen durch gutes Abpressen befreit. Es hinterblieben 62 g der rohen Base, welche durch Umlösen aus Petroläther oder Alkohol den von Einhorn angegebenen Schmelzpunkt zeigte. Bei einem zweiten Versuche, bei welchem ich ein Rohpikolin vom Kochpunkte 131 bis 133.5° zur Kondensation heranzog, erhielt ich aus 50 cm^3 Pikolin 49 g Rohbase

α -Propenylpyridin.

Die Reduktion des α -Pyridyl- β -oxy- γ -trichlorpropans ließ sich leicht mit Zinkstaub in wässrig-alkoholischer Lösung bewirken.

20 g der Trichlorbase wurden in 80 cm^3 Methylalkohol gelöst und 50 cm^3 Wasser hinzugegeben. In diese Lösung wurde am kochenden Wasserbad unter Rückfluß im Laufe von 2 Stunden 120 g Zinkstaub in 4 Portionen eingetragen. Hierauf wurde noch weitere 6 Stunden gekocht. Das leicht gebräunte Reaktionsgemisch wird samt überschüssigem Zinkstaub in einen geräumigen Kolben gegossen, mit Pottasche alkalisiert und die Base mit Dampf übergetrieben. Das ölige Tropfen enthaltende Destillat wird angesäuert und rasch mit Äther ausgeschüttelt, um den Methylalkohol zu entfernen. Die wässrige Lösung wird darauf mit Lauge alkalisch gemacht und wiederholt mit Äther ausgezogen. Dieser hinterläßt nach dem Trocknen mit fester Lauge ein Öl, welches der Vakuumdestillation unterworfen wurde. Bei 15 mm-Druck gingen 4 g einer bei 70 bis 74° siedenden wasserhellen, betäubend riechenden Base über. Es wird noch eine bis 115° siedende Fraktion erhalten, welche noch bis zu 10% Chlor enthält. Letztere Fraktion lag in einer Menge von 3.8 g vor. Durch neuerliche Reduktion mit Zinkstaub konnte sie in den bei 70 bis 74° siedenden Körper übergeführt werden, der so in einer Menge von 6.2 g insgesamt vorlag. Die Base stellt ein farbloses, sich an der Luft etwas bräunendes Öl vor, welches wässrige Permanganatlösung in der Kälte sofort entfärbt. Die Analyse stimmt auf ein Propenylpyridin.

0.0948 g Substanz gaben 0.2797 g CO_2 , 0.0948 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}$: C 80.61, H 7.61;

gef.: C 80.47, H 7.18.

Pikrat.

Eine geringe Menge der Base wurde in Äther gelöst und im Überschuß eine ätherische Lösung von Pikrinsäure zugegossen. Es fielen sofort zarte gelbe Nadeln aus. Durch Umlösen aus Alkohol wurde der Körper gereinigt und schmolz bei 165 bis 166°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Pikrate des nach Ladenburg erhaltenen Allylpyridins, welches einen Schmelzpunkt von 163.5 bis 164.5° zeigte, lag bei 163.5 bis 164.5°. Hiemit ist die Identität des Ladenburg'schen Allylpyridins mit meinem Propenylpyridin bewiesen. Das Pikrat gab entsprechende Analysenwerte.

0.1141 g Substanz gaben 0.2022 g CO_2 , 0.0323 g H_2O .

0.1206 g » nach Dumas: 17.2 cm^3 N (20°, 746 mm).

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_7$: C 48.25, H 3.47, N 16.09;

gef.: C 48.33, H 3.16, N 16.25.

raz.-Koniin.

3.5 g α -Propenylpyridin wurde mit 2 g einprozentiger Platintierkohle, 10 cm^3 Eisessig und 3 cm^3 H_2O mit Wasserstoff unter Druck geschüttelt. Die Lösung nahm insgesamt 2262 cm^3 Wasserstoff auf, welche Menge ungefähr drei hydrierten Doppelbindungen entsprach.

Als Wasser abspaltendes Agens dürfte sich das bei der Reduktion sich bildende Zinkchlorid betätigen. Dieser Stoff wurde der katalytischen Reduktion unterworfen. Eine totale Hydrierung des Pyridinringes konnte auf diese Weise nicht erzielt werden, was mit den Angaben von Hess und Weltzien in Einklang steht. Diese partiell hydrierte Base wurde nach Ladenburg reduziert und so ein razemisches sekundäres Amin erhalten, dessen *d*-Komponente mit natürlichem Koniin identisch war.

Experimenteller Teil.

α -Pyridyl- β -oxy- γ -trichlorpropan.

Die Kondensation von Pikolin und Chloral wurde nach den Angaben von A. Einhorn in Amylazetat vorgenommen. Da jedoch die Reinigung des Kondensationsproduktes Schwierigkeiten machte, wurde in folgender Weise verfahren.

70 cm^3 technisches α -Pikolin (Kp. 129 bis 131°) wurde mit 62 cm^3 Chloral (Kahlbaum) in 250 cm^3 Amylazetat kondensiert. Nach dem Erkalten wird das Amylazetat abgegossen und mit 125 cm^3 konzentrierter Salzsäure in 1000 cm^3 Wasser portionenweise ausgeschüttelt. Das im Kolben verbleibende Harz wurde ebenfalls mit 50 cm^3 Salzsäure in 200 cm^3 Wasser heiß ausgezogen. Es ist nicht tunlich, beide Salzsäureauszüge zu vereinigen, da im folgenden der Auszug des Harzrückstandes infolge feinverteilter Harzteilchen schwer auszuäthern ist. Die Lösungen der Chlorhydrate werden filtriert, mit Soda schwach alkalisiert und das sich abscheidende Öl mit Äther aufgenommen. Die vereinigten Ätherauszüge hinterlassen beim Abdestillieren des Äthers einen braunen Syrup. Um leicht flüchtige Basen zu entfernen, wird im Vakuum solange auf 100° erhitzt, bis kein Pikolin mehr in die Vorlage geht. Das zurückbleibende Öl wird neuerlich in 500 cm^3 Wasser und der hinreichenden Menge Salzsäure gelöst und nach dem vorsichtigen Alkalisieren mit Soda neuerdings mit Äther aufgenommen. Letzterer wird zum Großteil abdestilliert. Das zurückbleibende Öl erstarrt fast zur Gänze krystallinisch, besonders auf Animpfen mit Spuren der Base. Nach längerem Stehen wird der Krystallbrei abgesaugt und von öligen Beimengungen durch gutes Abpressen befreit. Es hinterblieben 62 g der rohen Base, welche durch Umlösen aus Petroläther oder Alkohol den von Einhorn angegebenen Schmelzpunkt zeigte. Bei einem zweiten Versuche, bei welchem ich ein Rohpikolin vom Kochpunkte 131 bis 133.5° zur Kondensation heranzog, erhielt ich aus 50 cm^3 Pikolin 49 g Rohbase

α -Propenylpyridin.

Die Reduktion des α -Pyridyl- β -oxy- γ -trichlorpropans ließ sich leicht mit Zinkstaub in wässrig-alkoholischer Lösung bewirken.

20 g der Trichlorbase wurden in 80 cm^3 Methylalkohol gelöst und 50 cm^3 Wasser hinzugegeben. In diese Lösung wurde am kochenden Wasserbad unter Rückfluß im Laufe von 2 Stunden 120 g Zinkstaub in 4 Portionen eingetragen. Hierauf wurde noch weitere 6 Stunden gekocht. Das leicht gebräunte Reaktionsgemisch wird samt überschüssigem Zinkstaub in einen geräumigen Kolben gegossen, mit Pottasche alkalisiert und die Base mit Dampf übergetrieben. Das ölige Tropfen enthaltende Destillat wird angesäuert und rasch mit Äther ausgeschüttelt, um den Methylalkohol zu entfernen. Die wässrige Lösung wird darauf mit Lauge alkalisch gemacht und wiederholt mit Äther ausgezogen. Dieser hinterläßt nach dem Trocknen mit fester Lauge ein Öl, welches der Vakuumdestillation unterworfen wurde. Bei 15 mm-Druck gingen 4 g einer bei 70 bis 74° siedenden wasserhellen, betäubend riechenden Base über. Es wird noch eine bis 115° siedende Fraktion erhalten, welche noch bis zu 10% Chlor enthält. Letztere Fraktion lag in einer Menge von 3.8 g vor. Durch neuerliche Reduktion mit Zinkstaub konnte sie in den bei 70 bis 74° siedenden Körper übergeführt werden, der so in einer Menge von 6.2 g insgesamt vorlag. Die Base stellt ein farbloses, sich an der Luft etwas bräunendes Öl vor, welches wässrige Permanganatlösung in der Kälte sofort entfärbt. Die Analyse stimmt auf ein Propenylpyridin.

0.0948 g Substanz gaben 0.2797 g CO_2 , 0.0948 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}$: C 80.61, H 7.61;

gef.: C 80.47, H 7.18.

Pikrat.

Eine geringe Menge der Base wurde in Äther gelöst und im Überschuß eine ätherische Lösung von Pikrinsäure zugegossen. Es fielen sofort zarte gelbe Nadeln aus. Durch Umlösen aus Alkohol wurde der Körper gereinigt und schmolz bei 165 bis 166°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Pikrate des nach Ladenburg erhaltenen Allylpyridins, welches einen Schmelzpunkt von 163.5 bis 164.5° zeigte, lag bei 163.5 bis 164.5°. Hiemit ist die Identität des Ladenburg'schen Allylpyridins mit meinem Propenylpyridin bewiesen. Das Pikrat gab entsprechende Analysenwerte.

0.1141 g Substanz gaben 0.2022 g CO_2 , 0.0323 g H_2O .

0.1206 g » nach Dumas: 17.2 cm^3 N (20°, 746 mm).

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_7$: C 48.25, H 3.47, N 16.09;

gef.: C 48.33, H 3.16, N 16.25.

raz.-Koniin.

3.5 g α -Propenylpyridin wurde mit 2 g einprozentiger Platintierkohle, 10 cm^3 Eisessig und 3 cm^3 H_2O mit Wasserstoff unter Druck geschüttelt. Die Lösung nahm insgesamt 2262 cm^3 Wasserstoff auf, welche Menge ungefähr drei hydrierten Doppelbindungen entsprach.

Die weitere Wasserstoffanlagerung erfolgte so träge, daß von einer weiteren katalytischen Hydrierung Abstand genommen wurde. Die Base wurde aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnen und der Ladenburg'schen Reduktion unterworfen.

2 g der partiell hydrierten Base wurde in 10 cm³ absolutem Alkohol gelöst, 5 g Natrium rasch eingetragen und unter Rückfluß bis zur vollständigen Lösung des Natriums gekocht. Im Laufe der Reaktion wurden noch 15 cm³ Alkohol zugewogen. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser versetzt und mit Dampf die Base übergetrieben. Das Destillat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und im Vakuum bei gelinder Temperatur zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und mit Lauge übersättigt. Das braune Öl wurde mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit fester Lauge hinterließ letzterer beim Abdestillieren 2 g Base. Der Vakuumdestillation unterworfen, ging diese fast zur Gänze bei 59 bis 63° (17 mm) über. Die Base gibt ein öliges *m*-Nitrobenzoylprodukt und mit salpetriger Säure ein Nitrosamin. Die Base ist also eine sekundäre.

Chlorhydrat.

Eine geringe Menge der Base wurde in trockenem Äther gelöst und mit gasförmiger Salzsäure als Chlorhydrat ausgefällt. Die weißen Krystalle schmolzen nach dem Umlösen aus Alkohol bei 211 bis 212°, während Löffler und Kaim¹ den Schmelzpunkt des *raz.*-Koniinchlorhydrats zu 213° angeben.

Spaltung. der Razembase.

Um meine Base mit dem natürlichen *d*-Koniin vergleichen zu können, habe ich sie nach den Angaben von Hess und Weltzien² mit *d*-Weinsäure gespalten. Das so erhaltene *d*-Koniinbitartrat schmolz nach dem Umlösen aus Wasser bei 52 bis 53°. Der Mischschmelzpunkt mit *d*-Koniinbitartrat vom Schmelzpunkte 53 bis 54°, welches nach R. Wolffenstein³ aus natürlichem Koniin erhalten wurde, lag bei 53 bis 54°. Es liegt demnach tatsächlich in der von mir gewonnenen Base Koniin vor.

¹ l. c.

² Ber. 35, 139.

³ Ber. 27, 2611.